

 FUJICO

技報「創る」

tsukuru

FUJICO Technical Report 2014

No.22



表紙の言葉

tsukuru [創る]

独創的な複合技術で総合エンジニアリング企業を目指す弊社の企業理念をフジコー技報『創る』に物づくりの原点に立ち返り表現してみました。表紙は卓越した技術で制作された作品で飾りました。“独創的な技術開発”という弊社の開発理念をこの作品に託し、メッセージといたします。

柳川神棚(やながわかみだな)

■解説

江戸時代に八女仏壇の職人たちが副業として作ったのが起源とされる柳川の神棚。その発祥から、ほかの地方の神棚とは一線を隔し、仏壇作りの技法が随所に見られるのが特徴的である。大川や日田、阿蘇など九州産の良質な桧を素材としており、九州唯一の神棚産地として、山口県以西の神棚を一手に引き受けてきた。



仏壇と違って表面に何も塗らないため、材料そのものの質が作品の出来を左右する。製造は、まず材料の桧を選ぶところから始まる。「素材選びが何より重要。産地などによって、色やしなやかさが違うんです。色が白くツヤがあり、木目の細かいものが理想ですね。」と語るのは、古賀神棚店の2代目神具師・古賀國昭氏。そうして選んだ桧を乾燥させ、扉や屋根などの部品を作って組み立てる。

神棚には屋根や扉の形状によって大きく分けて伊勢型・太宰府型・出雲型の3種類があり、柳川神棚の代表的な型は全国でも珍しい太宰府型。屋根の正面を飾る緩やかなブーメラン型の「唐破風(からはふ)」と、細やかな格子のついた障子扉が特徴。表面の仕上げには、よりツヤを出すためにカンナを使用する。一つの神棚に使う20~30個の部品や大小さまざまなサイズに対応するため、作業場には驚くほど多くのカンナが揃えられているが、時にはオリジナルの道具を作ることもある。

九州では、新築時や家主の代替わりの際に新調することが多い神棚。「神棚は、家を守るご神体を収めるもの。家族を守りたいという家主の想いを大切にしながら、丁寧に作るようにしています。」と古賀氏は続けて語る。

生活環境が目まぐるしく変わる中、昔から変わらず残る日本の神道文化を、柳川神棚は脈々と受け継いでいると言えるだろう。

(作者:古賀國昭氏, 表紙写真:福岡県提供)

目次

巻頭言	・北九州に春が来ている			
	九州経済産業局長	岸本 吉生	1	
随想	・フジコー技報 22号によせて			
	北九州市環境局アジア低炭素化センター 事業化支援担当課長	本島 直樹	4	
技術解説	・パーライト鋼における脆性-延性遷移挙動			
	九州大学大学院工学研究院 材料工学部門	准教授 田中 将己	6	
	・国民の「食」を守るグローバル畜産防疫戦略			
	宮崎大学産業動物防疫リサーチセンター 副センター長・防疫戦略部門長	教授 末吉 益雄	11	
	・リアルタイムモニターを用いた 室内空気中の TVOC の測定法			
	産業医科大学産業保健学部環境マネジメント学科	教授 保利 一	19	
技術論文	・熱延巻取り用ロールの材質特性について			
	園田 晃大、花田 喜嗣、肖 陽、永吉 英昭		25	
	・光酸化分解反応の数理モデル化と室内濃度低減性能の数値予測 (第2報) 光触媒建材による揮発性有機化合物の濃度低減の性能評価			
	山本 清司、張 文皓、焼山 なつみ、原賀 久人、大野 京一郎		33	
	・溶射法で作製した $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ 素子の熱処理時間が発電性能に及ぼす影響の調査			
	増住 大地、野村 大志郎、志賀 真、永吉 英昭		39	
新製品・新技術	・インジェクションランス製造			
	平田 純		44	
	・高性能光触媒製品 「MaSSC」 第5報			
	株式会社マスクフジコー		45	
運営組織図				47
事業所・工場所在地				48

CONTENTS**Foreword**

Yoshio Kishimoto

1

Memoir

Naoki Motoshima

4

Commentary

- Prospect of One Shot Welding with Large Joint Cross-section

Masaki Tanaka

6

- International Strategy of Animal Health for Safe Food Productions

Masuo Sueyoshi

11

- Measurement of Total Volatile Organic Compounds in Indoor Air Using Real Time Monitors

Hajime Hori

19

Technical Paper

- Materials Characteristics of Coiler Roll for Hot Strip Mill

Akio Sonoda, Yoshitsugu Hanada, Yang Xiao, Hideaki Nagayoshi

25

- Numerical Modeling and Prediction of Photocatalytic Decomposition Effect on the Improvement of IAQ
Part 2 Performance Evaluation of VOCs Concentration Reduction by Photocatalytic Building Materials

Kiyoshi Yamamoto, Wenhao Zhang, Natsumi Yakiyama, Hisato Haraga, Kyoichiro Ohno

33

- Investigation of the Power Generation Performance Effects by the Heat Treatment Time of $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ Element Manufactured by Thermal Spraying

Daichi Masuzumi, Daishiro Nomura, Makoto Shiga, Hideaki Nagayoshi

39

**New Products and
New Technology**

- Injection Lance Process

Jun Hirata

44

- High-Performance Photocatalytic Product, [MaSSC] No.5

MaSSC FUJICO CO., LTD

45

Organization

47

Address

48

フジコー技報第22号によせて

北九州に春が来ている

九州経済産業局長

岸本 吉生
Yoshio Kishimoto



伝統あるフジコー技報に寄稿する機会をいただきありがとうございます。

先日、西日本工業倶楽部において講演する機会をいただきました。九州沖縄地域の経済成長戦略、地方創生のこれから、小規模企業振興、アジアを中心とする中小企業の海外展開などについてお話しさせていただきました。

明治初頭から、産業の近代化を率先してきたのは九州、なかでも北九州地域でありました。西日本工業倶楽部のある戸畑は、安川敬一郎、松本健次郎氏をはじめ、多くの産業人が活躍した地域です。官営八幡製鐵所が設立する以前から、金属、エネルギー、鉄道など広い範囲にわたり、その地の利と人の力が、日本の近代産業の発展を率いた地域であります。のちに国立大学となる九州工業大学が、いち早く、私立明治専門学校として設立されたことは、この地域の産業界のリーダーの先見性と実行力を象徴するできごとの一つではないでしょうか。

北九州は九州で最初に政令指定都市になりました。1963年、いまから50年前のことでした。

その後の日本は、石炭から石油へのエネルギー転換が急速に進み、同時に産業公害の問題の深刻化とその克服という課題もありました。その後の二度にわたる石油危機と鉄冷え、さらには、1985年9月のプラザ合意は、日本の産業全体を短期間に変えてしまうできごとでした。その影響をも

っとも大きく受けた地域の一つも北九州地域でありました。これまで、幾多のご労苦があったことと拝察いたします。

その間に、目下の課題を解決するとともに、将来を構想する取組みも進んでまいりました。環境問題への先進的な取組が評価され、1992年にブラジルで開催された国連環境開発会議において、「国連地方自治体表彰」を受賞され、さらには2002年に南アフリカで開催された持続可能な開発に関する世界首脳会議において、「持続可能な開発表彰」を受賞されました。

1997年には、北九州エコタウン事業が正式に開始されました。2001年には、北九州産業学術推進機構（FAIS）が設立され、将来の産業の芽を育てる独自の取組が始まりました。来年には地域に小学校が新設されるほど、周辺地域も発展しつつあると伺いました。首都圏には、つくば研究学園都市、近畿圏には関西文化学術研究都市がありますが、政令市が単独でこのような取組を進め、多くの次の世代を中心に発展を遂げつつあることは、高く評価されるべき事柄であると思います。

最近では、未来の地域エネルギー社会を展望し、実践するスマートコミュニティ事業、水素社会を展望した産学官の活動など、環境とエネルギー分野の先進地域にふさわしい取組も充実しています。本年8月にはマレーシアのマラッカ州から訪問団

が来訪し、九州地域との連携のもと、環境先進国に発展したいとの希望が寄せられました。

素材産業、エネルギー産業を中核に発展した北九州地域には、環境意識の高さ、技術開発力、信頼性の高い生産力を活かして、発展するアジア太平洋地域と、国内のさまざまな課題に大きく貢献する地域として発展する時期に至っていると感じております。

地域の経済は、多くの要素から成り立っていますが、地の利と時の利を活かせるかどうかは、経営者はもとより、持ち場で働く方々、人を育てる方々、将来を展望して構想を描いたり、そのために必要な技術や知見を調査し、研究開発する方々にかかっています。

1952年の創業以来、鉄鋼の製造工程において中核的な役割を担ってこられた貴社の歴史に、新たなページが開かれようとしています。日本で生まれた光触媒技術を、安価に、広範囲に利用される製品とサービスに発展させることは、国内はもとより、環境や医療福祉の問題に直面するアジアの多くの方々から喜ばれる取組であります。

優れた技術と生産力をもつ地域の中核企業は、これまで、その多くが大手事業所との取引を中心に発展してきました。国内市場とアジア市場を比較するとき、また、IT技術の将来を展望するとき、地域の中核企業はもとより小規模事業者まで、農林水産業、観光分野まで、海外展開をどう進めるかが重大な課題になってきています。顧客の声、市場の声を聞くためのソーシャル・ネットワーク技術を日々の事業活動に取り入れることが、販路開拓、さらには経営の向上に必須になっていると思います。九州出身でこうした分野に強みを持つ方々、九州に関心をもつ多くの外国の方々との協働が九州の未来を切り拓く力になるのではないかと考えております。

「人生意気に感ずべし」

職業、立場を越えたことばです。確固たる経営理念と社訓を大切にする企業には確かな未来があると思っております。厳しい経営環境の下で、一貫して技術開発と設計力、生産管理に注力されてきた社の方針が大きく実を結ぶことをお祈りいたします。



「エコテクノ2014」開会式

九州・沖縄地方成長産業戦略 ～九州・沖縄 Earth 戦略～

主旨

- ◆日本再興戦略及びそれを踏まえた全国知事会の緊急決議を契機に設置。
- ◆九州地方知事会、政令市、民間企業経営者を中心に、国の地方支分部局が一体となって協議会を構成。
- ◆九州経済を牽引していく成長産業を特定し、九州・山口・沖縄地域が強固に連携・協働して戦略の実現を図っていく。

オール九州、産学官金一体で進める取組

九州の現状

- ◇人口減少により内需は減少傾向 → アジア等外需の取り込みが経済発展のポイント
- ◇地域活力の維持・発展には、交流人口の増加（インバウンドの拡大）が必要
- ◇九州経済を牽引してきた電気電子産業の工場再編
- ◇自動車及び自動車関連産業における海外生産の増加 → 新たな成長産業が必要

◆九州の強みを活かした4つの分野で先導的な取組を実施する。

①北部九州は水素の一大研究拠点
→水素先導地域へ

②FCVの2015年の市役投入
→九州が連携した取組へ

③北部九州の自動車産業
→次世代自動車産業の拠点としての競争力強化

④豊富な自然エネルギーの存在
分散型エネルギー：地熱
拠点型エネルギー：洋上風力
→ 関連産業の拠点化へ

⑤高効率火力発電技術の蓄積

⑥スマートコミュニティ実証実験を活かした新たな先導的モデルの実施

⑦九州で培った環境、省エネ技術等の海外展開

豊かな自然を活かしてグローバル（地球規模）な視点で課題に挑戦する九州の成長戦略。4つの戦略分野が連携し、アジアのゲートウェイとして持続的な発展を目指す。



①医療介護の需要のピークが全国に先駆けて到来

②半導体、ロボット産業の集積による技術の蓄積

③血液・血管に関する治療技術の蓄積、内視鏡手術の先進地等

→手術ロボット等現場ニーズに基づいた関連医療機器の開発

④機能性食品・化粧品に利用しうる豊富な地域資源やフランスのクラスターとの連携

①アジアとの近接性

②7県が連携した取組（九州観光推進機構）

③九州アジア観光アイランド総合特区の指定

④観光資源が豊富（豊かな自然、温泉、離島、産業観光等）

⑤国際会議の開催が東京に次いで2位（福岡）

①日本の食料基地～全国2割の農業産出額

②アジアへの近接性

③恵まれた自然条件を活かした安心安全な食づくり

④先行している経済団体の取組（九州農業成長産業化連携協議会）

九州～沖縄連携

- ◆おきなわクリニカルシミュレーションセンターの活用
- ◆那覇空港国際物流ハブ機能を活用したセントラルキッチン
- ◆国際クルーズ船の共同誘致
- ◆アジアグローバル人材育成

横断的取組

<p>国際化</p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ グローバル人材の活用 ◆ 中小企業等の国際展開推進 ◆ 対日直接投資の活性化 	<p>産業人材</p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ 女性の活躍促進 	<p>インフラ整備</p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ 九州高速道路網の早期整備 ◆ 福岡空港滑走路増設などの早期整備 ◆ 港湾の機能強化
<p>ものづくり基盤</p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ 蓄積されたものづくり技術の活用 	<p>ICT</p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ 海外への情報発信の促進 ◆ ビッグデータ利活用の促進 	<p>創業・ベンチャー</p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ 世界で活躍できるベンチャー企業の創出

【略歴】

兵庫県芦屋市出身

東京大学法学部卒業、米国コロンビア大学国際関係学修士

昭和60年4月 通商産業省入省

平成15年 経済産業省産業技術環境局環境経済室長

平成19年 中小企業庁経営支援課長

平成22年 愛媛県警察本部長

平成26年7月 九州経済産業局長

随 想

北九州市環境局アジア低炭素化センター
事業化支援担当課長

フジコー技報22号によせて

本島 直樹

Naoki Motoshima



最近、仕事の関係で海外への出張が非常に多くなった。特にインドネシアへは30回近くも訪問した。訪問前のインドネシアのイメージは、昔のテレビ番組「野生の王国」の印象から、熱帯雨林をオランウータンなどの野生動物が闊歩し、現地人がバンジージャンプをしているというものだった。しかし、初めて訪問した首都ジャカルタは人口1千万人を越え、高層ビルが林立する大都会であった。また、後に北九州市が「環境姉妹都市」を締結するインドネシア第二の都市スラバヤ市も人口約300万人で、横浜市と大阪市の間ぐらいの人が生活する、ここも大都会であった。調べてみると、国の人口は日本の2倍の約2億4千万人いるのだそうだ。

私の“常識”は根底から覆され、世間知らずも甚だしく、かつ大変失礼な話であり、インドネシアの方々には心の中で「失礼しました！ごめんなさい！」と謝ることになったのだ。

ところで私の職場であるアジア低炭素化センター（平成22年6月オープン）のミッションは、市内企業等の環境に質する製品や技術を海外に広めることである。現地にとっては様々な環境問題が改善され、市内企業にはたくさん儲けていただくというものだ。主に北九州市と密接な関係を持つ現地政府に対し、企業が進出しやすい土壌作りの交渉を行う、企業の営業代行というか、商社機能というべきなのか、そういう仕事を行っている。

東南アジアの多くは何処に行っても程度の差はあれ、廃棄物問題と上下水道整備は喫緊の課題であり、その他、エネルギー不足・省エネルギー、エン

ドオブパイプ関連(End of Pipe Technology: 大気、水質、土壌等の末端処理技術)といったニーズが続く。

廃棄物を例にあげると、まず、家庭ではほぼゴミの分別はされておらず、そのまま最終処分場に持ち込まれ、野積みしてお終いである。最終処分場の管理状態も悪く、浸出水がそのまま海や河川にたれ流しということも珍しくない。日本のように家庭で缶・ビン・ペットボトルといった有価物はリサイクルし、残りは焼却して残渣のみを埋め立て処分するといった仕組みは少ない。

エネルギーに目を向けると、インドネシアの場合、石油や天然ガスといった天然資源の宝庫というイメージがあるが、生産量が頭打ちに対して国内消費が増加していることから、2004年以降は純輸入国となっている。この事は以外に知られていない。よって、電気料金は毎年のように値上がりし、IPP (Independent Power Producer: 独立系発電事業)の導入や省エネルギー対策も重要な課題となっているのだ。

例を挙げると枚挙に遑がないが、ようはニーズはそこら中に転がっており、多様な環境関連技術を有する日本の企業であれば解決できることは多い。ただ、問題はコストである。海外では、「日本製は高品質だが高い」という認識が一般的だ。高いのは事実であり、如何に現地のニーズに合わせ、コストを下げるかといったところが求められる。相手のニーズをしっかりと掴みソリューションする、それが日本

の強みであったはずなのだが、最近では徐々にその特徴が薄らいできている事に懸念を禁じえない。

今後、人口の減少が続く日本の内需が大きく改善する見込みは小さく、海外へマーケットを求めていく傾向が一層強まることだろう。もう一度、少し前のガッツのある日本企業が多く現れることに期待したい。

最近、日本企業の技術者が海外の企業に雇われ、技術流出が止まらないといった新聞記事などを目にする。その理由はケースバイケースだが、たびたび感じることは、企業による“戦略的な人材の確保と維持”の欠如と理系出身者の冷遇だと思っている。

前者については、自社の成長戦略に必要な人材の確保は当然必要と考えるだろうが、数年おきにその方針を見直して大きく振れる様では困るし、その度ごとに必要な人材を入れ替えたり首を切られたりしたらたまったものではない。

技術者としては自分が在籍していた企業を支えてきたつもりが、経営者による目先の利益追求により首を切られるとなると、さぞかし辛い思いをするだろう。だから自分の技術を必要としている海外の企業に再就職して、もう一花咲かせたいと気持ちなのだと思う。

彼らや海外企業を非難することは簡単であるが、そもそも会社にとって何が財産なのかを考えず、安易に首切りを続けた経営者の方に問題はないのだろうか。企業にとって、特に技術や製品を売りにしている企業の重要な財産は、間違いなく“技術”そのものであり、またその技術を持つ“技術者”なのだ。

大学で化学を専攻した私は、天文学者になりたかった夢を捨てきれず、ある大学院への進学によってその夢を叶えようと考えていた。しかし、「何のために工学部に来た？ それで飯が食えるか！」の担当教授の一言でその夢を捨て、別の大学院に進学後、教授が勧める石油会社に就職し、自動車会社向けエ

ンジン油の開発を担当した。まだ“バブル”といわれた頃のことである。

実機のエンジンを動かして、エンジン油の評価をするのであるが、車自体も関心を持っていたので、エンジンを分解したり組み立てたり、大変興味深い時を過ごした。同時に自動車会社のニーズ（設計目標）に対して、省燃費性など十分な結果が得られた際にいただいた感謝の言葉は、何ものにも代えがたい喜びであった。私の人生でほんの僅かの期間であったが、ものづくりの楽しさを経験した瞬間であった。きつものづくりを続けている方々も、同じモチベーションで技術に磨きをかけているに違いない。

フジコーさんと出会って早いもので10年以上が過ぎた。平成13年度の溶射温度制御から光触媒への応用開発など。溶射というフジコーさんのコア技術に新しく光触媒が加わり、新技術の確立、新製品の開発と直接・間接的に見てきた。私はフジコーさんの技術開発を支援するという形で、ものづくりに接することができた事にこの場をお借りして感謝したい。今や新工場建設、国内市場への展開、そして海外へと広がろうとしている。溶射技術に光触媒を応用しはじめて10年以上が経った。諦めることなく、研究開発を進めてきた関係者の皆さん、そしてそれを推し進めてきた経営者に僭越ながら敬服したい。

フジコーさんのような企業が革新的な技術開発を今後も進め、将来の日本を強力に牽引していくことを大いに期待している。

Somewhere, something incredible is waiting to be known.（「どこかで、信じられない何かが、知られるのを待っている。」アメリカの天文学者 カール・セーガン）

技術解説

パーライト鋼における脆性-延性遷移挙動

Prospect of One Shot Welding with Large Joint
Cross-section九州大学大学院工学研究院
材料工学部門
准教授博士(工学) 田中 将己
Masaki Tanaka

1. 緒言

大量生産される鉄鋼材料の中で最も強度が高いのはパーライト鋼を伸線加工によって強化した高炭素鋼線である。高炭素鋼線はバネ、橋梁用鋼線、ワイヤロープ、タイヤ補強用スチールコードなど広範囲に使用され、工業的に重要な地位を占めている。高炭素鋼線は古くから研究されているが近年の高強度化の進展は目覚ましく、引張強度が 6GPa にも達するスチールコードが開発されている¹⁾。この様にパーライト鋼は、鉄鋼材料の極限強度の追求という観点から学術的にも大変興味深い。

パーライト組織についてはこれまで多くの研究がなされており、階層的な構造を有していることが明らかとなっている²⁾。まず組織の最小単位は延性的なフェライトと固く脆性的なセメンタイトが層状に配列したラメラ組織である。次にセメンタイトラメラ方向が揃った領域のコロニー、フェライトがほぼ同じの結晶方位を有するコロニーの集合体であるブロック⁴⁾から構成されている。これらのミクロな内部組織と材料の力学特性には密接な関係があり、さらなる高強度・高延性を有する構造用鋼の開発において、その塑性変形挙動に与える材料組織学的因子の影響を明確にすることは極めて重要である。

ところで、脆性-延性遷移 (brittle-to-ductile transition: BDT) 挙動は、鋼の最も重要な力学特性の一つである。St. John³⁾はモデル材料としてシリコン単結晶を用いた研究において、BDT 温度には強い歪速度依存性があり、それらの間にはアレニウス型の関係式が成り立つことを示した。即ち、BDT 温度を T_{BDT} 、ボルツマン定数を k とすると歪速度

は次式で与えられることを明らかにした。

$$\dot{\epsilon} = \epsilon_0 \exp\left(-\frac{G}{kT_{BDT}}\right) \quad (1)$$

ここで、 G は BDT 挙動を律速している素過程の活性化エネルギーである。この値が、BDT 温度近傍での転位移動の活性化エネルギーの値とほぼ等しいことから、BDT 挙動は転位の移動律速であると考えられている。これらの研究は始め単結晶を主に用いて行われてきたが⁴⁻⁷⁾、近年は、多結晶 bcc 単相金属への展開が進められている⁸⁻¹¹⁾。そのような中で本稿では、フェライト-セメンタイト二相組織を持つパーライト鋼における BDT 挙動の特徴について解説する^{12, 13)}。

2. 実験方法

供試材は SWRS92A5.5 ϕ 丸棒供試材の化学組成を表 1 に示す。この供試材を 1000°C で熱間圧延を行ったのち、衝風冷却方式を用い、冷却速度約 20°C/sec でパーライト単一組織を得た。次にこの丸棒から 1.2 x 0.8 x 20mm³ の試験片を切りだし、計装化衝撃試験機を用いて衝撃吸収エネルギーの温度依存性を測定した。なお、吸収エネルギーの歪速度依存性を明らかにするため、0.0033、0.033、0.33、3.3 m/s の各ブレード速度で吸収エネルギーの温度依存性を測定した。

3. 結果及び考察

図 1A、B に熱間圧延まま材、および相当塑性歪 0.74 まで伸線させた試料を L 断面より観察した SEM 像を示す。何れの試料も典型的なラメラ組織を示してい

ることが分かる。図1Aで示すように、パテンティングまま材ではコロニーは均一に分布し、伸線加工により伸線方向(図1Y 方向)にラメラが配向することが分かる。図1C、D に<110>極点図を示すが、伸線によりコロニーの<110>集合度が上昇し α ファイバが発達していることが分かる。この集合組織が脆性-延性遷移挙動に与える影響を排除するため、熱間圧延まま材を用いて以下実験を行った。

図2A、Bに EBSD により取得した L 断面の方位マップ及び粒マップを示す。方位マップより、コロニーの結晶方位はランダムに分布していることが分かる。また、粒マップにおいて異なる粒として認識させるための閾値を15度とすると、平均コロニーサイズは26 μm であった。

図3にブレードスピードが 0.2、2、20、200

m/min における衝撃吸収エネルギーの温度依存性を示す。図より何れのブレード速度に於いても、吸収エネルギーは温度に対して単調に増加するのでは無く、狭い温度域で一端上昇する。その後温度依存性が消失するが、更に試験温度を上昇させると再び上昇を始め、二段のステップを経て上昇していることが分かる。初めに吸収エネルギーが上昇し始める温度はブレード速度によって異なるが、およそ 100 K-200 K の間にあり、そこでは 20 kJ/m²程度の吸収エネルギーの上昇が見られる。その後、250 K 付近で再び吸収エネルギーは上昇した。

ここで最初の吸収エネルギーの上昇を第一遷移温度領域、二回目の上昇を第二遷移温度領域とここでは定義し、第一遷移温度領域以下の低い吸収エネルギーを示す領域をパーライト鋼における下柵部、第一遷

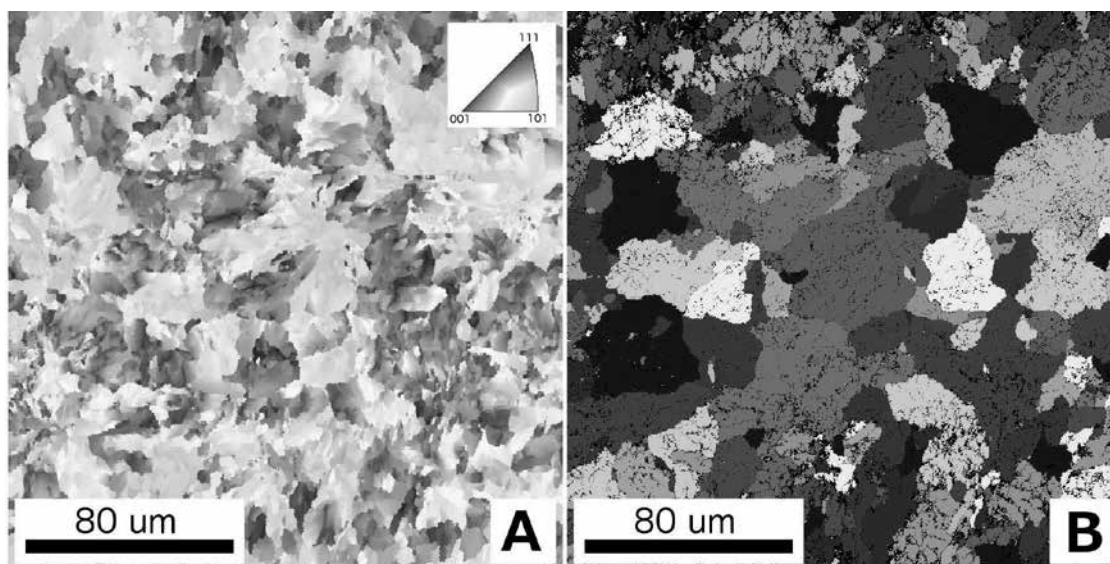


図2 A: L断面方位マップ, B: 粒マップ (方位差 15 度以上)

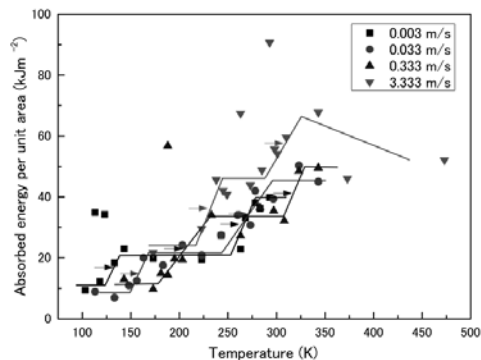


図3 吸収エネルギーの温度依存性¹³⁾

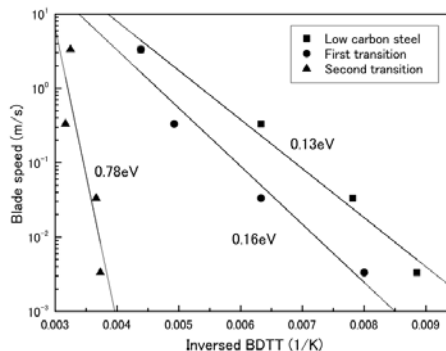


図4 アレニウスプロット¹³⁾

移温度領域と第二遷移温度領域の中間領域を中棚部、第二遷移温度領域上を上棚部とする。

先に述べたように、BDT 温度の変形速度依存性から求まる活性化エネルギーは、BDT 温度近傍での転位移動の活性化エネルギーとほぼ等しい。従って、ここでみられる二段遷移現象は、それぞれフェライト、セメントタイト中の転位運動に関係していることが予想される。そこで次に、第一遷移温度領域、第二遷移温度領域の中間点をそれぞれ第一遷移温度、第二遷移温度として、それらの変形速度依存性から活性化エネルギーを実測した。図4にブレード速度の対数と遷移温度の逆数の関係を示す。ここでは比較のために低炭素鋼で同様の実験を行った結果もあわせて示している。まず、第一遷移温度のブレード速度の対数に対する傾きは低炭素鋼における結果から得られた傾きとほぼ等しく、活性化エネルギーの値は 0.13 eV であった。このことは、下棚部から中棚部への吸収エネルギーの上昇はフェライトの塑性変形が律速していることを示している。次に、第二遷移温度から得られた傾きから求まる活性化エネルギーの値は 0.78 eV となり、第一遷移温度の歪速度依存性から求まる活性化エネルギーと比べてかなり大

きに分かる。これは第二遷移温度を律速している熱活性過程がフェライト中の転位運動とくらべて極めて高いポテンシャルを乗り越える過程である事を示している。そこで、ここで見られた第二遷移温度はセメントタイトの塑性変形が律速していると考え、以下に考察を行った。

図5にブレード速度 20m/min で試験を行った試料の下棚部(173K)、中棚部(233K)、上棚部(343K)における破面の SEM 像を示す。下棚部、中棚部における破面単位は $20\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ でありブロックサイズと良く対応している。また、破面には明瞭なリバーパターンが見られ、フェライト鋼の劈開面である $\{001\}$ 面で劈開破壊を起こしたことが分かる。一方上棚部における破面は下棚部、中棚部で見られるようなリバーパターンは見られず、明瞭なディンプルでは無いものの延性的な破面が見られた。また破面には 500nm 程度の微細な凹凸が見られ、その大きさはラメラ間隔のおよそ 5 倍程度である。先に述べたように、第二遷移温度はセメントタイトの塑性変形に支配されると考えられるため、破断後の試料の側面を観察しクラックの進展挙動を解析した。

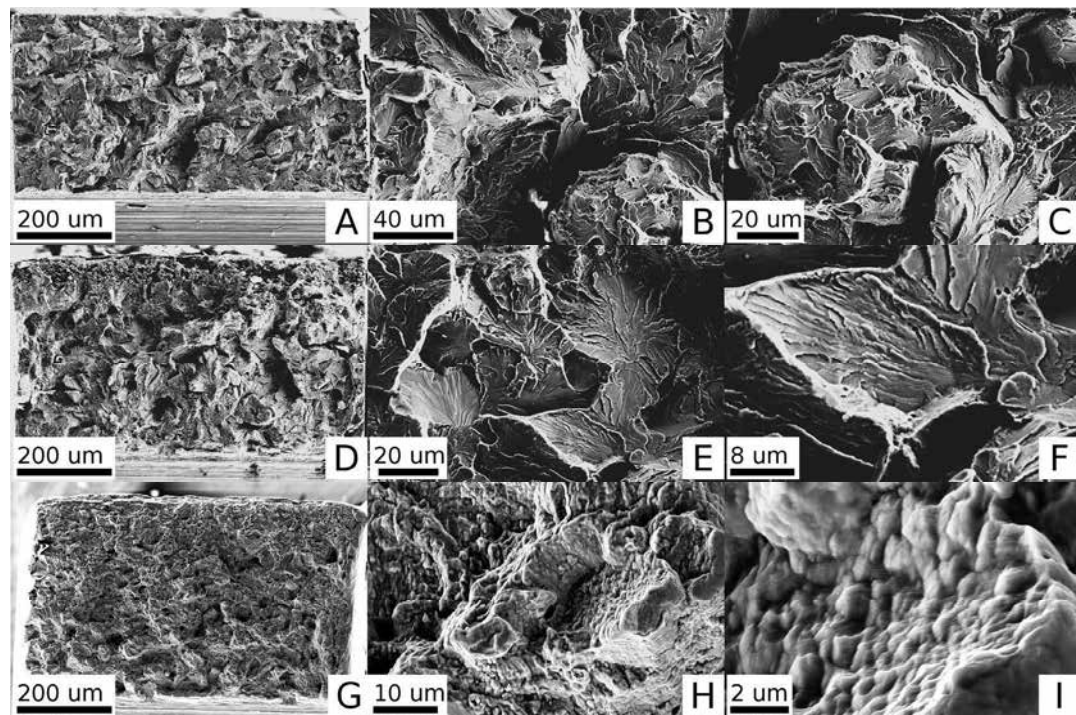


図5 破断後の破面 SEM 像. A, B, C: 下棚部(173K), D, E, F: 中棚部(233K), G, H, I: 上棚部(343K) ¹³⁾

図6に下棚部、中棚部、上棚部における試料側面の SEM 像を示す。図6B、Dより、下棚部、中棚部では試料側面にメインクラックとそれから分岐したマイクロクラックが見られた。マイクロクラックはセメンタイトラメラを分断して進展しており、これらの変形温度域ではセメンタイトは脆性的に破断することを示している。これは、図5A、D で示した様に下棚部、中棚部で脆性破面が見られたことに良く対応している。一方、図6E、Fで示すように上棚部では試料側面にマイクロクラックは観察されず、代わりに矢印で示した領域にセメンタイトを貫通する微小な剪断帯が見られた。これらの剪断帯

は、パーライト鋼を引張変形した際、引張軸とラメラ方向が平行な領域でも見られている¹⁴⁾。

以上の実験事実と、下棚部、中棚部は第二遷移温度よりも低温であるという事実は、第二遷移温度は温度上昇に伴うセメンタイトの変形に大きく関連していることを示している。セメンタイトは単体では通常高温でなければ変形しないため、転位運動の活性化エネルギーが高いことが推察され、図4で見られた高い活性化エネルギーと良く対応している。

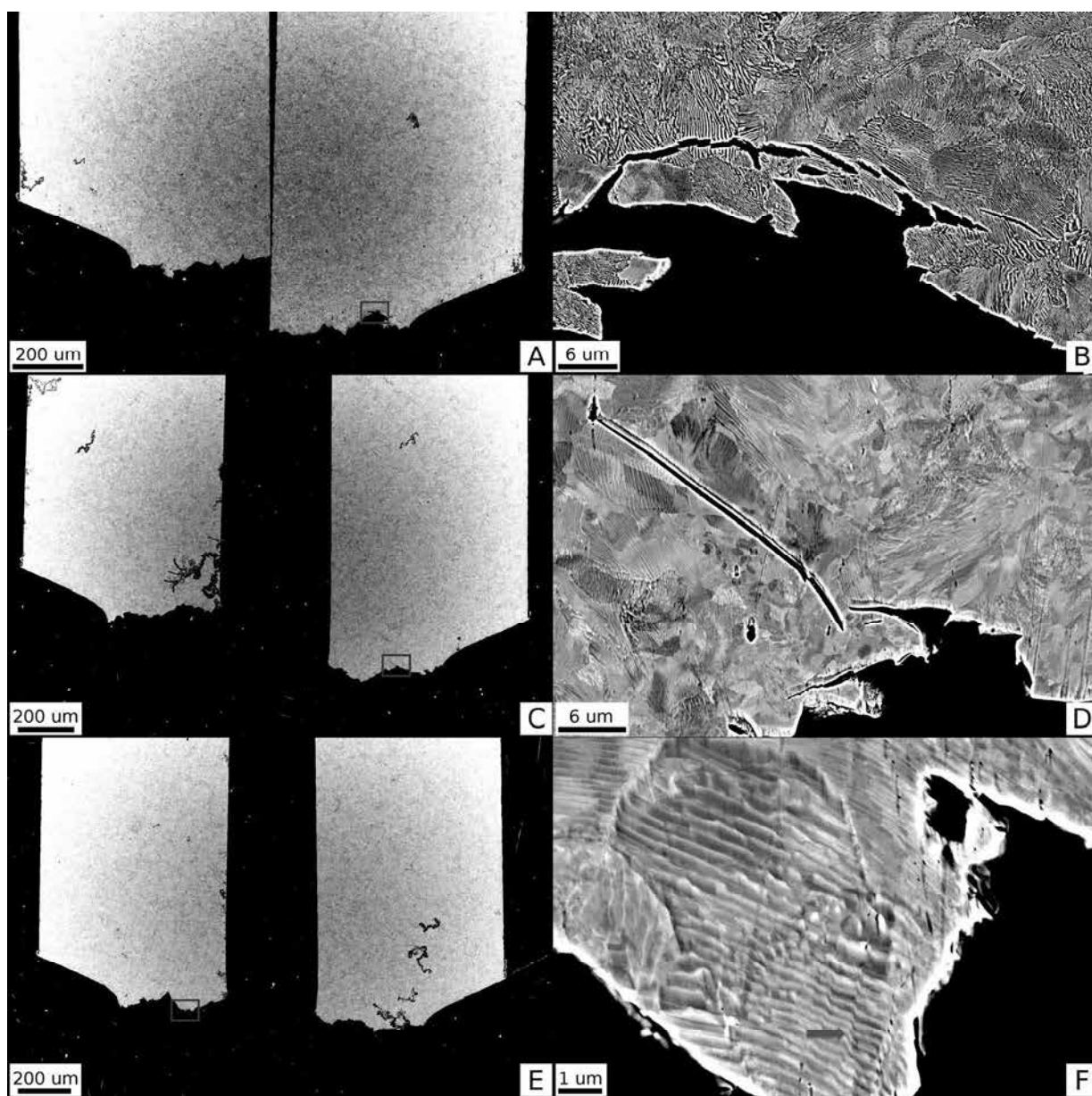


図6 破断後の試料側面 SEM 像。A, B: 下棚部, C, D: 中棚部, E, F: 上棚部。B, D, Fはそれぞれ A, C, E中の赤枠の拡大像¹³⁾。

4. おわりに

パーライト鋼の脆性-延性遷移挙動はフェライト単相鋼では見られない、特殊な二段階遷移現象を示す事が明らかとなった。これは、同一歪速度の条件下において、フェライトとセメントライトで塑性変形可能な最低温度が異なる事に起因すると考えられるが、詳細は今後の課題である。

参考文献

- 1) Y.J. Li, P. Choi, C. Borchers, S. Westerkamp, S. Goto, D. Raabe and R. Kirchheim: *Acta Mater.* **59** (2011), 3965.
- 2) 高橋稔彦, 南雲道彦, 浅野巖之: *日本金属学会誌* **42** (1978), 716.
- 3) C. St. John: *Philos. Mag.* **32** (1975), 1193.
- 4) P.B. Hirsch and S.G. Roberts: *Philos. Mag. A* **64** (1991), 55.
- 5) H.S. Kim and S. Roberts: *Journal of the American Ceramic Society* **77** (1994), 3099.
- 6) P. Gumbsch, J. Riedle, A. Hartmaier and H.F. Fischmeister: *Science* **282** (1998), 1293.
- 7) M. Tanaka, E. Tarleton and S.G. Roberts: *Acta Mater.* **56** (2008), 5123.
- 8) A. Giannattasio and S.G. Roberts: *Philos. Mag.* **87** (2007), 2589.
- 9) M. Tanaka, T. Onomoto, C. Furusho, T. Tsuchiyama and K. Higashida: *ISIJ Int.* **54** (2014), 1735.
- 10) M. Tanaka, S. Takano and K. Higashida: *Mater. Trans.* **54** (2013), 1624.
- 11) 前野圭輝, 田中將己, 吉村信幸, 白幡浩幸, 潮田浩作, 東田賢二: *鉄と鋼* **98** (2012), 667.
- 12) T. Sirithanakorn, M. Tanaka and K. Higashida: *Adv. Mater. Res.* **922** (2014), 706.
- 13) T. Sirithanakorn, M. Tanaka and K. Higashida: *Mater. Sci. Eng. A* **611** (2014), 383.
- 14) M. Tanaka, Y. Yoshimi, K. Higashida, T. Shimokawa and T. Ohashi: *Mater. Sci. Eng., A* **590** (2014), 37.

国民の「食」を守るグローバル 畜産防疫戦略

International Strategy of Animal Health for Safe Food Productions

宮崎大学産業動物防疫リサーチセンター
副センター長・防疫戦略部門長・教授

獣医学博士 末吉 益雄
Masuo Sueyoshi



1. はじめに

宮崎大学産業動物防疫リサーチセンターは、産業動物の重要な伝染病に対する疫学、国際防疫および診断・予防法に関する先端的研究を行うこと、加えて発生時の防疫措置の立案、再発防止等の適切な対策を講じることのできる危機管理能力を有した人材を養成し、産業動物防疫に関する教育・研究の拠点として、国内外の畜産基盤の安定化に寄与することを目的として2011年10月1日、国立大学法人宮崎大学附属施設として設置されました。直近では、2013年～2014年にアジア諸国だけでなく、米国およびカナダにまで感染・流行が拡大した豚の伝染病である豚流行性下痢(PED)が日本にも侵入し、輸入豚肉量、国内生産豚肉量の減少から豚価が高騰し、家庭の食卓にまで影響し、また安全な「食」を脅かしました。ここでは、当センターの概要とそのパンデミックとなったPEDについての疫学調査および防疫戦略を概説します。

2. 本センターの概要

本センターには、防疫戦略部門、感染症研究・検査部門、国際連携・教育部門および畜産研究・支援部門の4部門があります。さらに、2013年11月21日には畜産研究・支援部門内に産業動物教育研究センターが新たに増設されました。本センターは31名の教員、技術職員3名、事務員1名から成り、また、農林水産省、(独)動物衛生研究所、(独)国際農林水産業研究センター、内閣府食品安全委員会、国立感染症研究所、東京大学、名古屋大学、大阪大

学、麻布大学、日本大学、京都府立大学、宮崎県、農業共済組合連合会、経済農業協同組合連合会、動物病院、さらには、海外の動物衛生研究所(英国)、カンサス大学(米国)、リージェ大学(ベルギー)、全北大学(韓国)、ハノイ農業大学(ベトナム)、ボゴール農業大学(インドネシア)、チュラロンコーン大学(タイ)の30名の幅広い領域で活躍されている客員研究員(うち客員教授11名)から構成されています。

各部門の活動内容として、まず、防疫戦略部門では、口蹄疫、高病原性鳥インフルエンザ、牛白血病、豚繁殖・呼吸障害症候群(PRRS)など重要家畜伝染病の危機管理(疫学、GIS活用、サーベイランス、モニタリング、リスク分析)、疫学および防疫に関する統計解析手法とその教育(データ管理、統計モデル、ソフトウェア教育)を実施し、また、統計学入門講座、家禽疾病講習会、養豚初任者研修会など企画・実行し、家畜防疫の強化・啓発を実施しています。

感染症研究・検査部門では、家畜感染症の病態、発症機序、診断法、予防法、制御に関する研究、iPS細胞の樹立と分化誘導系に関する研究を実施しています。

国際連携・教育部門では、国際連携体制の強化として、東南アジア諸国との大学間交流の促進、英国パーブライト研究所との交流協定及び共同研究、エジプト・ベンハ大学との連携、ウルグアイ共和国大学との交流などで、情報ネットワークを構築し、感染症制圧国際防疫コンソーシアムの構築に取り組んでいます(図1)。

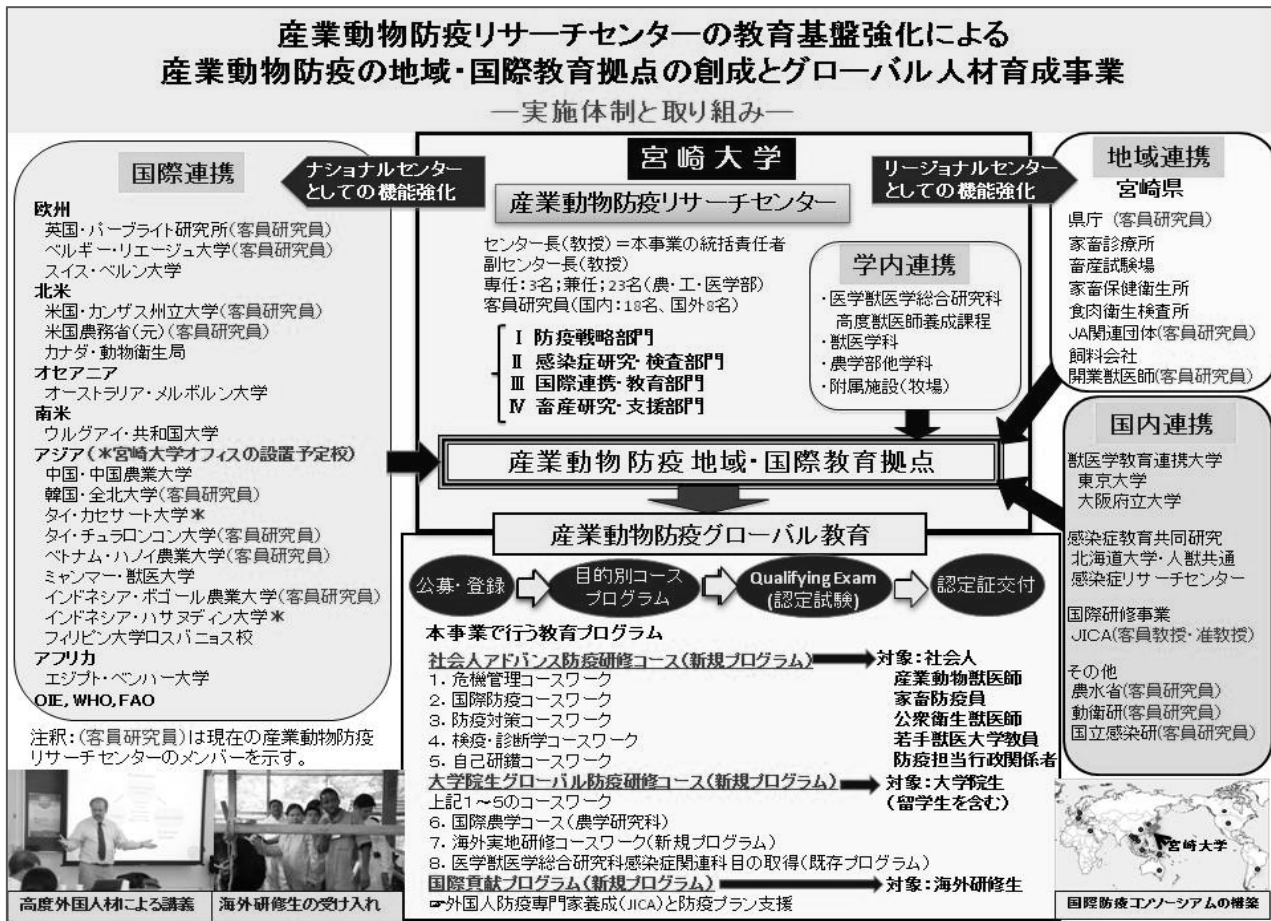


図 1. 産業動物感染症制圧国際防疫コンソーシアム構築

畜産研究・支援部門では、生産効率向上に関する研究、飼育形態の改良と適正化、飼料生産基盤の強化、家畜生産基盤の強化、飼料資源の開発、家畜飼養密度を考慮した畜産経営モデルの検討などを実施し、新設された産業動物教育研究センターでは、牛や豚などの産業動物を対象に短い検査時間で高画質撮影が可能な最新の3テスラ高磁場MRI装置、血管内超音波装置、胸腹部手術が可能な陽圧手術室、大型動物にも対応可能な可動式手術台やP2検査室などを活用した実践研究・教育で高度獣医師・臨床医あるいは研究者を育成しています。

当センターの活動実績例としては、①英国の動物衛生研究所との共同研究で開発した45分間で可能な口蹄疫簡易迅速診断LAMP法[1]は、2011年農林水産研究成果10大トピックスに選出され、現在、口蹄疫常在国に技術伝達しています。②国内外の防疫対策の最前線で取り組んでいる専門家を招き、防疫対策の現況と課題を共有し、世界的な視野からの防疫体制の在り方を検討することを目的として、毎年度家畜伝染病国際シンポジウムを開催していま

す(写真1)。2014年度は平成27年2月6日に東京で開催します。③産業動物従事者向け統計講座を毎月定期的に開催しています。④海外支援の一環として、海外悪性伝染病に対する防疫措置に対して、実践力を併せ持つ専門家(獣医師)を養成するためのJICA研修コース(口蹄疫防疫対策上級専門家育成)を毎年度実施しています(写真2)。2014年度は9月に開講しました。⑤口蹄疫の惨禍を繰り返さないため、その正しい知識と予防、復興対策、畜産新生への理解を得るために産官学共同で「口蹄疫からの復興企画展」を毎年度開催しています(写真3)。2014年度は8月に開講しました。また、同時に「海外渡航上の留意点～口蹄疫ウイルスを持ち込まないために～」と題して市民公開講座を毎年度開催しています。⑥口蹄疫、高病原性鳥インフルエンザあるいは豚流行性下痢など家畜防疫講習会を国内各地で開催しています(写真4,5)。⑦重要家畜感染症の防疫措置に必要な基本技術に関してDVD(動画)マニュアル(畜産一般用、獣医師用)を編集し、希望関係機関に配布しています(写真6)。



写真 1. 家畜伝染病国際シンポジウム



写真5. 牛のハンドリングに関する講習会



写真 2. JICA 研修コース(口蹄疫防疫対策上級専門家育成)



写真6. 家畜防疫 DVD(動画)マニュアル



写真3. 口蹄疫からの復興企画展を産官学共同で実施



写真4. 高病原性鳥インフルエンザ防疫演習としての鶏の採血研修

3. 2013～2014 年パンデミック拡大した豚流行性下痢 (PED) とは

原因はコロナウイルスで、そのウイルス形態は多形性で、表面に長さ18～23nmのスパイクを保有し、ウイルス粒子の直径は95～190nm(平均130nm)です(写真7)。PEDの発生時期は1月から5月の冬季に集中します。下痢あるいは子豚の死亡を伴う発生持続期間は数日間～数ヶ月間と幅があります。2013年の米国の場合、4月に初発があり、その後、30州に流行・拡大しました[2]。PEDは全日齢の豚が発症し、発症率は100%となることもあり、致死率は哺乳豚で約50%です。

1) PEDの臨床症状と病態

全ての日齢で、嘔吐・下痢症がみられます。授乳中の母豚の場合、嘔吐・下痢症に加えて食欲減退、発熱、泌乳量の減少あるいは泌乳停止もしばしば認められます。哺乳豚、とくに10日齢以内の新生子豚が感染すると、しばしば黄色水様性の下痢を呈し、重篤化し、死亡します。母豚の泌乳停止がみられた場合、同腹子豚の致死率は100%に及ぶ場合があります。病変としては小腸の絨毛が萎縮し、栄養・水分の消化吸收不全が起き

まず(写真8)。それらの感染小腸粘膜にはPEDウイルスが検出されます(写真9)。

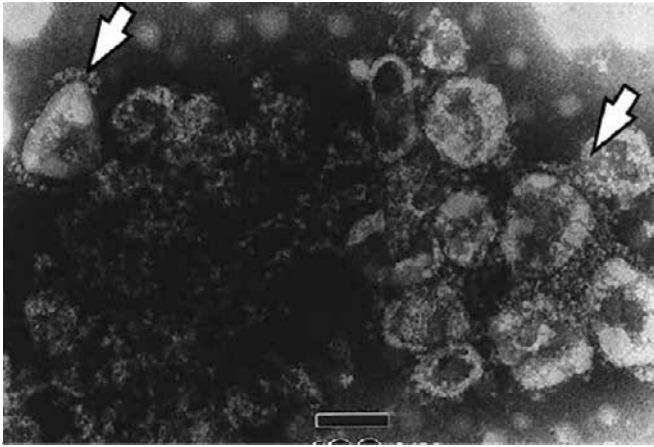


写真7 下痢便の電子顕微鏡。ネガティブ染色。スパイクを保有した直径約 130nm の特徴的なコロナウイルス粒子(矢印)が観察される。Bar=100nm

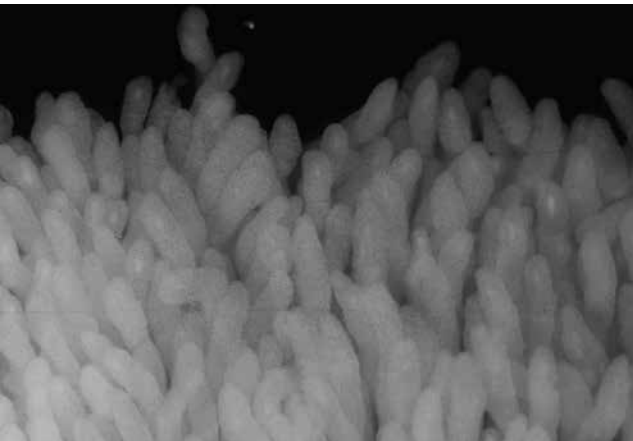


写真8a 正常豚の空腸。絨毛が観察される。実体顕微鏡写真。

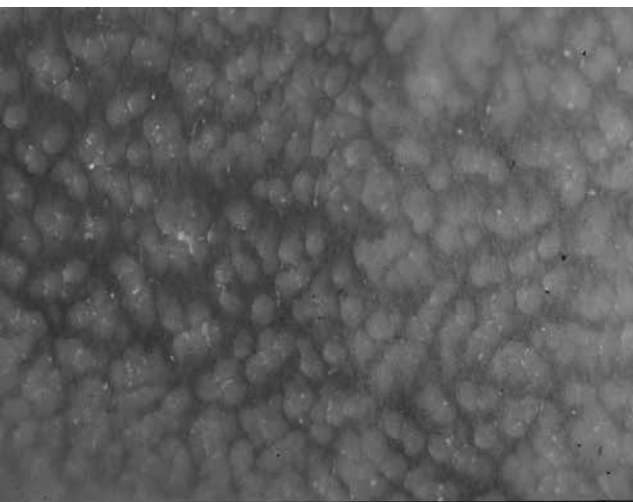


写真8b 感染豚の空腸。絨毛の著明な萎縮で絨毛の基底部分が観察される。実体顕微鏡写真。

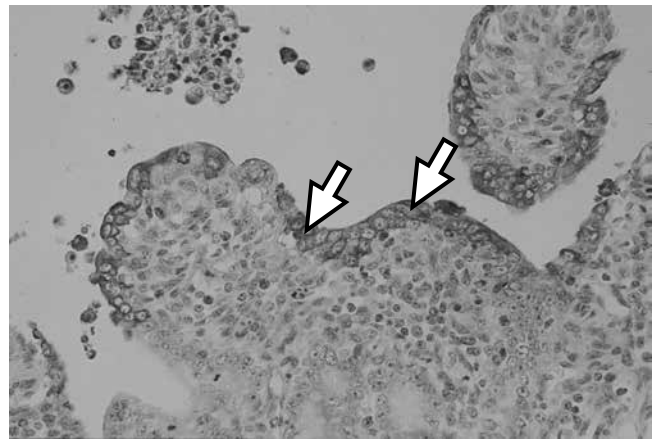


写真9 PED ウイルス抗原が萎縮した絨毛粘膜上皮細胞及び剥離した細胞内に検出(矢印)される。ストレプトアビジン・ビオチン(SAB)染色。

2) PED の疫学

ヨーロッパでは、1971年にイギリスでPEDの初発が報告され、1982年にはベルギー、ドイツ、フランス、オランダ、ブルガリア、スイスおよびイギリスでその抗体が検出されました[3]。1990年代現在まで、ヨーロッパでは、PEDの発生は散發しているものの、母豚および子豚が急性下痢を呈し、子豚が死に至るようなPEDのアウトブレイクはありません。

日本におけるPEDの国内発生としては、1980年代初め、北海道、岩手県など7道県で報告されました。1994年、鹿児島県では数千頭以上の哺乳豚が死亡しました[4]。1996年1～8月には、北海道、岩手県など9道県102戸、発症頭数約8万頭、死亡頭数約4万頭に及びました[5]。そして、今回、2013年9月2日～16日に沖縄県の1件[6]を初発として同年11月、茨城県で2件[7]、と続発し、2014年8月31日現在で、鹿児島県169件や千葉県111件など38道県、817農場、発症頭数1,223,043頭、累計死亡頭数:371,071頭の流行拡大がありました[8](図2)。

アジアと北中南米におけるPEDの疫学としては、韓国では、1987年にPEDの発生が確認され、流行は1990年代から現在まで続発しています。その特徴は日本と同様で、新生子豚の高致死性です。中国では、1973年に発生が確認され、1984年にPEDウイルスの検出がされています。2010年以降、新型のPEDウイルス株の大規模な流行が南部10省以上で100万頭以上の子豚(主に7日齢以下)が死亡しました。

豚流行性下痢(PED)発生推移(2013-2014年)

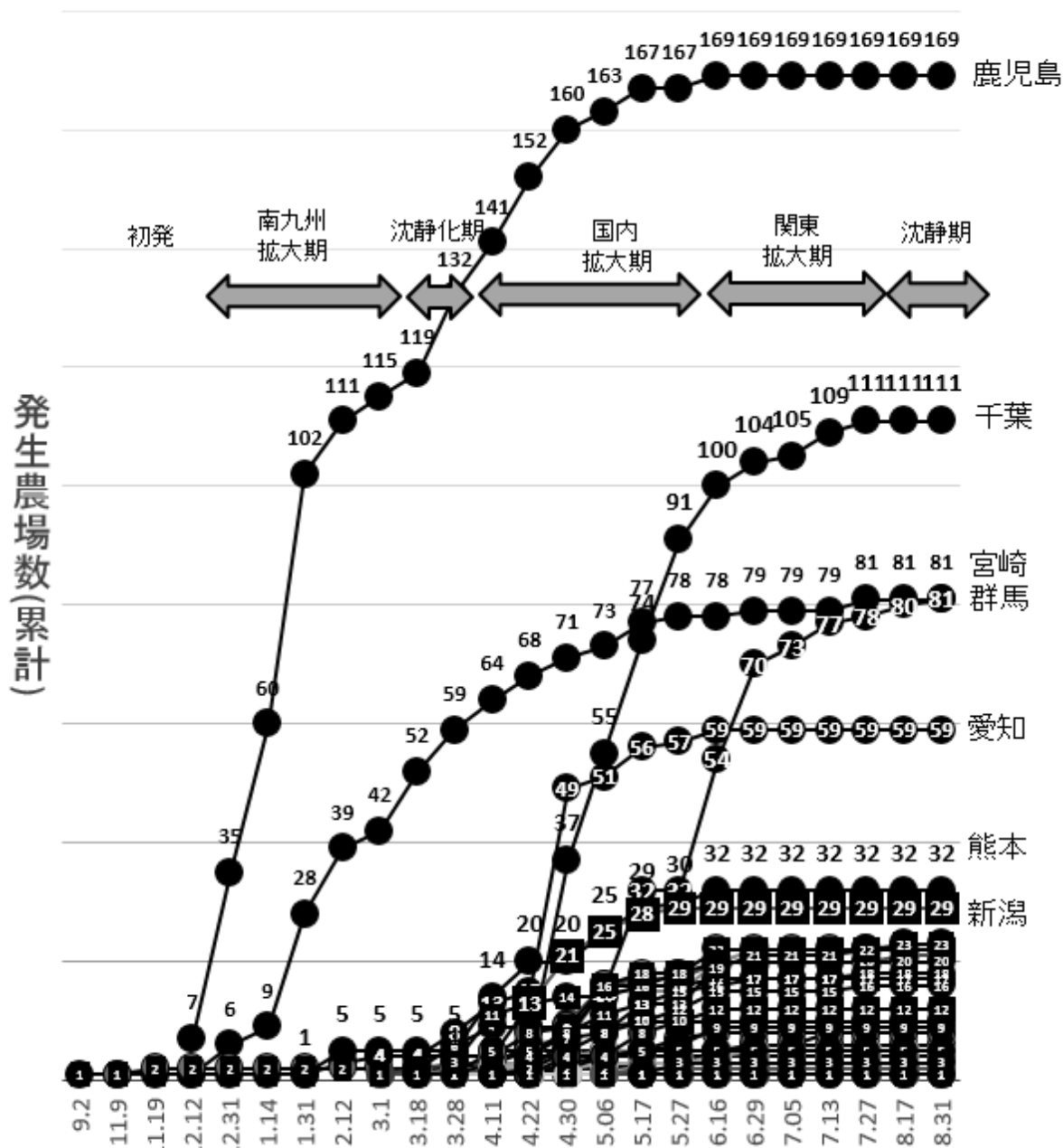


図2. 豚流行性下痢(PED)の発生推移。(2014年8月31日現在、疑いを含む)

台湾では、2014年1月以降、米国株と近縁のPEDウイルス株が発生しています。その他のアジア諸国としては、インド、ベトナム、タイおよびフィリピンでもPEDの流行が確認されています。

米国では、2013年4月に初めてPEDが発生し、その後30州、8,126件の拡大・流行がありました(2014年8月10日現在)。これまでに約600万頭の豚が処分されました。カナダでは、1980年代に、新型のコロナウイル

ス様粒子が豚の下痢症に関連して検出されたが、PEDとしては、2014年1月22日に初発があり2014年7月23日現在、4州、70件の発生が報告されています。また、2014年2月に子豚用の飼料原料として使用された米国産の豚血しょう感染能を有するPEDウイルスが検出されました(カナダ食品検査庁)。しかし、豚血しょうを含むペレット飼料は感染能を有していませんでした。中南米では、メキシコおよびペルーで、PEDの発生が確

認されています。メキシコで検出された株は 2013 年米国株と高い類似性がありました。

3) 2013-2014 年 PED の日本への侵入経路と国内拡大経路

沖縄県、茨城県、鹿児島県および宮崎県において検出された PED ウイルスの遺伝子解析から、過去の国内分離株とは異なり、2013～2014 年において米国で流行している PED ウイルス株と近縁であることが分かりました。即ち、今回流行した PED ウイルスは、アジアあるいは米国からの新型 PED ウイルスの侵入と推察されました。2013 年沖縄検出株が国内流通で拡大したのか、あるいは 2014 年 3 月以降、国内パンデミック期のウイルス株について、南九州検出株が拡大したのか、あるいはそれらと異なり、新たに米国から未解明の経路で侵入したのかは未だ不明です。

各地での PED の拡大は、まず、ピンポイントにウイルスの侵入があり、地理的近距离あるいは疫学関連の近距离農場に伝播・拡大したと考えられます。よって、その疫学的解析については、ピンポイントへのウイルス侵入が米国など海外からの侵入なのか、国内流行地からの侵入なのか調査する必要があります。一方で、点から面への拡大については、食肉処理場出入りの豚搬送トラックあるいは共同糞尿処理施設の利用時の消毒態勢などについて再点検が必要です。また、発生農場について、エコフィードを利用している点が共通項として挙げられています。さらには、猫などが PED 発症死亡子豚を食している実態が明らかとなっています。現在、解析されつつある各地の PED ウイルスの遺伝子解析により、その関連性が明らかになることが将来の防疫に資する情報になると考えられます。

一方、米国に中国株が侵入したことは、アジアに存在している口蹄疫(牛と豚に親和性株、豚に親和性株)、豚コレラ、新型 PRRS あるいは最近アジアに侵入してきたアフリカ豚コレラなど、脅威となる病原体ウイルスが侵入するリスクがあります。まだ、中国から米国への侵入経路が明らかにされていませんが、今回の PED ウイルスの侵入経路を明らかにしなければ、依然、新たなウイルス侵入のリスクが残されていることとなります。日本は、口蹄疫発生源国であるアジア諸国からの動物検疫等水際防疫を強化していますが、口蹄疫フリーおよび豚コレラフリーの米国からは、豚の生体、生肉、加工肉など

輸入が法的に認められています。今回の新型 PED ウイルス株が中国から米国に侵入し、間接的に日本に侵入したことは、口蹄疫等の海外悪性伝染病についても間接的なリスクが存在していることとなり、無警戒では危険です。

4) PED ウイルス抗体の保有状況

国内の PED では、発生状況としては、1980 年代および 1990 年代にアウトブレイクを繰り返し、その後散発状態で、2007 年以降発生がありませんでした。国内の 1992 年 6 月から 1993 年 6 月の PED ウイルス抗体調査では、22/53 農場(41.5%)および 57/487 頭(11.7%)が陽性でした。2005 年から 2007 年における宮崎ら[9]の調査では、527/29,388 頭(1.8%)が陽性でした。2007 年以降、国内での PED の清浄化はされていないものの、抗体保有率の低い、清浄に近い状態であったことは明らかです。PED ウイルスに抵抗性がなくなっていたところに海外から PED ウイルスが侵入し、拡大したと考えられます。このように PED の発生、アウトブレイク、そしてパンデミックには、農場および豚の PED ウイルス抗体保有状況が深く関与していると考えられます。また、ワクチン接種率との関係もあると考えられ、それらの疫学的解析が必要です。

5) 養豚場の大規模化

国内の豚の飼養状況は、この半世紀で巨大化しています。1962 年には 1,025,000 戸存在した豚の飼養戸数が、1983 年には約 10 分の 1 の 100,500 戸、2013 年には 5,570 戸と 200 分の 1 近く減少しました[10]。飼養頭数は、1960 年では 2,604,000 頭、1985 年には約 4 倍の 10,718,000 頭、2013 年には 9,628,500 頭と約 1 千万頭を現状維持しています。よって、飼養形態は大きく変化し、1 戸当たりの飼養頭数は 2.9 頭から 1,728.6 頭と 400 倍以上となり、大規模化しています。すなわち、一旦、ウイルスが農場内に侵入した場合、水平伝播で、豚の集団感染が成立し、ウイルス量が莫大に増幅する飼養形態となっています。その上、飼養頭数が多いことから、飼養管理の従事者が多くなり、飼料運搬車や出荷トラックの来場は機会が増えるなど外部からのウイルス侵入リスクが増しています。それらのことから、農場バイオセキュリティについては大規模ほど強化しなくてはなりません。

6) PED の防疫戦略と対策

国家防疫として、早急に海外からの侵入経路を疫学的に究明しなければ、リスクが持続したままの状態です。さらには、米国に協力してでも、中国から米国に侵入した経路の究明についても急がなければなりません。なぜなら、アジアでまん延している口蹄疫、豚コレラあるいは新型 PRRS などの悪性伝染病が同じルートで間接的にあるいは直接日本国内に侵入する可能性があるからです。さらには、ワクチンについても症状軽減化ワクチンではなく、もっと有効な発症防止ワクチンの開発を国主導で推進させるべきです。

地域防疫として、流行地域では、地域のウイルス量を減少させる対策をとらなくてはなりません。PED 発生流行地域では、地域のウイルス量が増えていると考えられ、洗浄・消毒箇所の増設が必要です。「消毒」は「滅菌」ではありません。そのことを念頭に、洗浄・消毒の回数を増やすことで病原体を減少させます。農場の出入口、駐車場、畜産車両の通過ポイント、家畜市場、食肉処理場あるいは死亡獣畜取扱場など、「汚染」と「除染」の闘いです。食肉処理場では、出入口での洗浄・消毒はした上で、無症状のキャリアー豚が搬送される場合も想定して、未発生農場からの搬送トラックと交差汚染しないように、時間差出荷態勢を整えます。未発生地域あるいはピンポイント発生地域では、予防的に消石灰など消毒薬を配布します。これは、全国の PED アウトブレイクの脅威を周知させることとしても意義があります。また、流行地域では、徐々に沈静化農場が増加し、やがてそれらの沈静化した農場から無症状豚の移動が始まります。これらの豚はウイルスを保有していることを想定した対応が必要です。よって、地域一帯のブランケットワクチネーションが必要です。

農場防疫としては、隣県、県内、市町内で発生したことによる自農場のバイオセキュリティを順次ギアチェンジします。まずは、ウイルスの自農場侵入防止に努めます。車両、畜舎、人の衣服、靴、手指消毒の実施、野生動物の進入を防止します。敷地内、豚舎通路などには消石灰を十分散布します。PED ウイルスは、逆性石けんでも不活化できますが、前述したとおり、「消毒」は「滅菌」と異なります。大量のウイルスが存在している場合、また、有機物と混在している場合、ウイルスを「ゼロ」に近づけるためには、一度のかつ瞬間的感作では、到底できません。一旦、ウイルスが侵入し、子豚の感染・

発症が起きると爆発的にウイルスが増幅します。そのことは、発生養豚場の環境中の拭き取り調査[11]において、通路、床、壁、ドアノブ、処理前堆肥、汚水の原水、豚舎飲水、長靴、作業着、出荷時使用の前掛け、出荷トラックドアノブ・アクセルペダル、タイヤハウスの拭き取り調査で PED ウイルスが検出されていることから、辺り一面にウイルスが潜んでいることが明らかとなりました。また、分娩舎初発の事例があることから人工乳紙袋飼料の表面消毒を徹底しなければなりません。紙袋飼料運搬用パレットおよびトランスバグの消毒については、飼料メーカーと連携をとる必要があります。バイオセキュリティを高めれば、ウイルスの農場内侵入リスクは低くなります。しかし、今までの態勢では完璧ではないことが、2014年3月中旬以降、公的牧場・試験場、GP農場などをはじめとして PED が発生したことで明らかとなりました。そこで、母豚に対して適切にワクチンを通年接種することで、ウイルスが侵入しても免疫力をつけておく必要があります。また、新生子豚に対して実験的には、鶏卵抗体や牛初乳抗体の給与で予防あるいは症状軽減が報告されています[12, 13]。豚を外部から導入しなければならぬ場合には、不顕性感染であることを想定して、農場隅など隔離豚舎で2~4週間の検疫・観察は必要です。それでも、ウイルスの侵入と発症が起きた場合、可能であれば、分娩計画を変更あるいは中断します。すなわち、分娩誘発で予定を繰り上げ、分娩の継続を止める。早期離乳を実施し、分娩舎の余裕、空舎期間を作ります。ポイントは、ウイルスが爆発的に増える要所である感受性新生子豚が常時生産されているれば、ウイルスが3~4週間増え続けます。よって、この時期を断つことが農場からのウイルス減少化を促進させます。強制馴致については、1996年の PED アウトブレイクの要因の一つが妊娠豚への馴致であり、その中でも新生子豚の殆どが死亡した最悪のケースが分娩1~2週間前の母豚への強制感作であったことの事例については、周知されているようで、そのような事例は、今回のアウトブレイクでは報告されていません。しかし、ワクチンが品薄であることが背景の一つとしてあり、様々な強制馴致がされていることも事実です。当然のことながら、農場サイズ、飼養形態、分娩計画、配置あるいはピッグフローが農場毎に異なり、反応も様々です。強制馴致の欠点は、自農場のウイルス排泄量が増え、その

上、場外にウイルスが拡散するリスクが高くなることです。

4. おわりに

国民に安全な「食」を届ける畜産のこれまでの発展には、育種改良、栄養、繁殖などが大きく貢献してきましたが、近年の畜産形態の大規模化で増頭・増産化が推進されるにつれて、また、人、家畜、物流などのハイスピード化およびグローバル化と共に畜産(animal production)の安定・供給保持には家畜衛生(animal health)が欠かせないものとなっています。本センターでは、今後も畜産フィールドを活用した産官学連携による産業動物防疫の研究テーマに取り組みます。また、海外からの越境性家畜伝染病の侵入防疫に対して、水際防疫と初動防疫による迅速な封じ込めの「守りの防疫」啓発を継続する一方で、口蹄疫等常在国への産業動物防疫技術伝達で、国内への病原体の侵入リスクを軽減化させる「攻めの防疫」のために、産業動物防疫の高度教育システムを構築し、産業動物防疫に関する国際教育・研究拠点の形成を目指します。

参考文献

- 1) Yamazaki W. et al. Development and evaluation of multiplex RT-LAMP assays for rapid and sensitive detection of foot-and-mouth disease virus. *J. Virol. Methods.* 192(1-2):18-24.2013.
- 2) 農林水産省 HP. 豚流行性下痢について. <http://www.maff.go.jp/j/syouan/douei/ped/ped.html>
- 3) Pensaert M. *Diseases of swine.* 9th. ed. Iowa State Univ. Press, pp. 367-372(2006).
- 4) Sueyoshi, M. et al. An immunohistochemical investigation of porcine epidemic diarrhoea. *J. Comp. Pathol.*, 113:59-67(1995).
- 5) 末吉益雄. 豚流行性下痢(PED)の発生状況と防除対策. *家畜診療.* 399:27-32(1996).
- 6) 沖縄県 HP. <http://www.pref.okinawa.jp/site/norin/kaho-chuo/documents/20130927.pdf>
- 7) 茨城県 HP. <http://www.pref.ibaraki.jp/nourin/chikusan/ped/ped1.pdf>
- 8) 動物衛生研究所 HP. 豚流行性下痢(PED) <http://www.naro.affrc.go.jp/niah/disease/files/ped003.png>
- 9) 宮崎綾子ら、*ピッグジャーナル*, 4:24-25(2012)
- 10) 農林水産省 HP. 農林水産統計. 畜産統計(平成25年2月1日現在). http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/tikusan/pdf/tikusan_13.pdf#search='%E7%95%9C%E7%94%A3%E7%B5%B1%E8%A8%88'
- 11) 鹿児島県. 第55回全国家畜保健衛生業績発表会(2014)
- 12) Kweon CH. et al. *J. Vet. Med. Sci.*, 62: 961-964(2000)
- 13) Shibata I. et al. *J. Vet. Med. Sci.*, 63: 655-658(2001)

リアルタイムモニターを用いた 室内空気中の TVOC の測定法

Measurement of Total Volatile Organic Compounds in
Indoor Air Using Real Time Monitors

産業医科大学産業保健学部
環境マネジメント学科
教授

工学博士 保利 一
Hajime Hori



1. はじめに

環境中のホルムアルデヒドあるいは揮発性有機化合物(VOCs)の測定法として、JISには固相吸着-溶媒抽出法あるいは固相吸着-加熱脱着法が示されている¹⁾。しかしながら、これらの方法はサンプリング後、結果が得られるまで時間を要することや、サンプリングや分析に熟練を必要とするので、誰でも簡単に測定できるわけではない。これに対し最近では、各種のセンサーを用いて環境中のVOCを簡単に測定できるリアルタイムモニタリング機器が開発されつつあり、これを利用すれば、迅速かつ比較的簡便に濃度を測定することができる。

本報では、まず、VOC測定用として開発されているリアルタイムモニターに使用されているセンサーの原理と特徴について紹介する。次に、市販のリアルタイムモニターを用いて大学等における室内のTVOCの測定を行った結果²⁾、並びに従来の固相吸着法との併行測定を行い、比較検討した結果³⁾について述べ、さらにVOC用リアルタイムモニターの活用法について考察する。

2. リアルタイムモニターの原理と種類

リアルタイムモニターは、センサーを用いて環境濃度をリアルタイムで計測できる機器であり、現在、環境測定のほか、ガス漏れ警報器や、装置の監視用モニターなど、さまざまな用途に利用されている。現在実用化されているリアルタイムモニターに用いられるセンサーには多くの種類がある。ここでは、そのなかで環境中のVOC測定に汎用されている半導体式と光イオン化式の概要について述べる。

1) 半導体式

半導体ガスセンサーの歴史は古く、1960年代に家庭用ガス警報器として開発された。その後も盛んに研究され、現在では使用される半導体材料も非常に多種に及んでいる。このうち、早くから開発が進み実用化されているものに酸化物半導体系の SnO_2 系センサーと ZnO 系センサーがある。このほか、燃焼排気ガスモニタなどで用いられる WO_3 系センサーもある⁴⁾。これらは、金属酸化物半導体(SnO_2 、 ZnO 等)への可燃性(還元性)ガスの化学吸着による

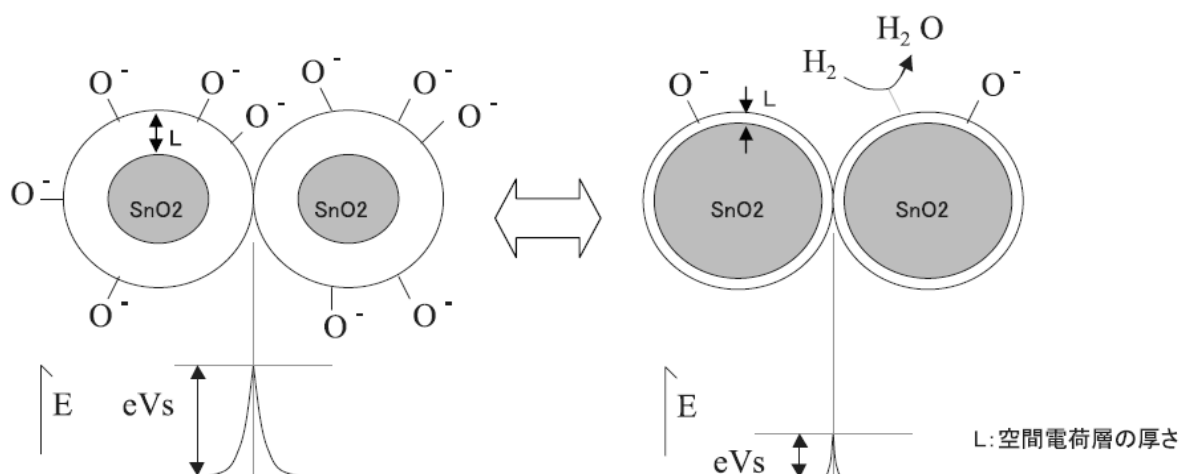


図1 半導体センサーの原理

電気伝導度の変化を利用した検知方式であり、可燃ガスや毒性ガス等の低濃度領域において優れた検知特性を有している。最近ではガス選択性のあるものも開発され、実用化されている。図1に SnO_2 系半導体式センサーの原理を示す⁵⁾。酸化スズの固体表面を加熱し、空気中に置くと、酸素が粒子表面に吸着し、粒子中の電子を捕捉する。このとき、粒子表面付近の電子が酸素原子によって固定され、空間電荷層が形成されるので、ポテンシャル障壁が形成され、電子の移動が妨げられるが、還元性ガスが存在すると、このガスが固体表面の酸素と結合し、酸素が固体表面から離れるので、電子が動きやすくなる。還元性ガスの濃度が高くなるほどこの反応も進むので、抵抗の変化を検出することによりガスの濃度を測定することができる。

2) 光イオン化式

図2に光イオン化方式の原理を示す。イオンチャンバー（イオン化室）内に導入された試料ガスは、紫外線によってイオン化される。このイオンはチャンバー内の二つの電極間に印加された電位によって、電極を移動し電極間に電流が流れる。このイオン電流はガス濃度に比例するため、電流を測ることによってガス濃度を検知することができる。

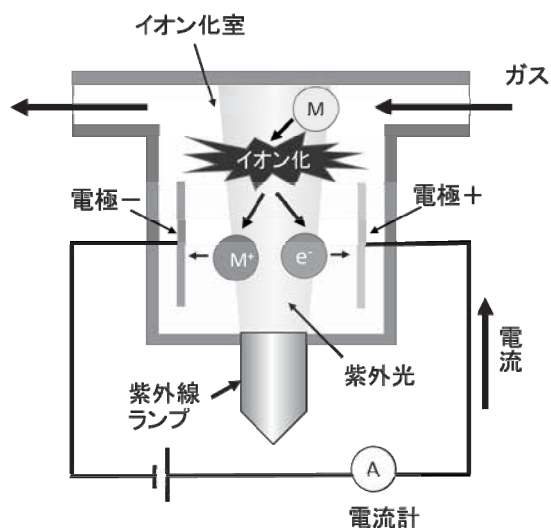


図2 光イオン化検出器の原理

被検知ガスのイオン化電位が紫外線の放射エネルギーより低い場合に、被検知ガスはイオン化され検知することができる。放射する紫外線の波長を変

えることによって、ある程度の選択性をもたせることができるが、一般的には選択性はない。この方式は検知可能なガスの種類が無機ガスから有機ガスの広い範囲にわたっているので、ガスクロマトグラフの検出器としても広く利用されている。市販の製品は、 10.6 eV のイオン化電位で VOC をイオン化するものが多いが、イオン化電位がこれよりも高い VOC はイオン化されないので、このセンサーでは検出することはできない。また、ガスのイオン化電位が 10.6 eV 以下であっても、センサーの感度はガスによって大きく異なるので、測定対象ガスでキャリブレーションをしておく必要がある。

このほかにも、ガス、蒸気を吸収して膨潤する高分子薄膜の膜厚の変化を反射光の干渉により検出する干渉増幅反射方式、ガス分子に赤外線領域の光線を当てると分子構造によって決まる特定波長の光をガスが吸収することを利用した赤外線吸収方式、可燃性ガスを含む空気が検出素子に接触すると触媒による酸化反応で素子の温度が上昇し、抵抗が大きくなることを利用した接触燃焼式など、様々な方式のセンサーが開発されている⁶⁾。これらのセンサーは、物質に対する選択性や、定量範囲、特性もさまざまであるので、使用目的、測定対象ガスの種類や濃度範囲に適した装置を選択する必要がある。いずれにしても、これらの測定器は、対象物質を直接測定するのではなく、物質との相互作用によって生じる物理化学的指標を間接的に測定する方式のものが多い。したがって、測定対象物質と同じような反応や挙動をする物質が共存する場合には妨害となり得るので、対象物質を選択的に測定するには、スクラバーやフィルターなどを用いて妨害物質の影響を取り除く必要がある。ただし、TVOC（総揮発性有機化合物）を測定する場合には、逆に選択性はないほうが望ましいといえる。

3. リアルタイムモニターによる大学校舎内環境の測定

半導体センサーを内蔵した VOC モニター (FTVR-01、フィガロ技研) を用いて、某大学内の講義室、実習室など数箇所 TVOC 濃度を測定した^{2,3)}。使用した VOC モニターは、データロガーが内蔵されており、24時間の

連続測定ができる。ただし、VOC の各成分を分離して測定することはできず、総揮発性有機化合物(TVOC)をトルエン換算したものが表示される。測定の対象とした建物は7階建ての鉄筋コンクリート製で、築 11 年が経過している。この建物の室内で 24 時間 TVOC の連続モニタリングを行うとともに、一部の測定については、固相吸着法による測定を併行して行い、両者を比較した。固相吸着法は厚生労働省の室内空气中化学物質の測定マニュアル⁷⁾に準拠して行った。すなわち、Tenax-TA を充填したステンレス管に流量 0.5 L/min で 30 分環境空気を捕集したあと、加熱脱着装置(Perkin Elmer、Turbo Matrix TD)で脱着し、ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC/MS)、島津製作所、GCMS-QP5050)で濃度を定量した。

4. 測定結果と考察

1) VOC モニターによる室内濃度の経時変化

半導体センサーを有する VOC モニターを用いて、研究室(実験室)で 24 時間連続測定を行った結果²⁾を図 3 に示す。全体的には、VOC 濃度は昼間低く、夜間が高くなる傾向が見られる。昼間の TVOC 濃度は 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であるが、夕方 18 時ごろから VOC 濃度は上昇をはじめ、暫定目標値を超えて高くなり、朝 8 時ごろは 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 近くにまで上昇し、その後急激に減少している。この大学では建物内の空調は中央監視室で制御しており、8時から18時までは空調が稼働し、18時から翌朝8時の間は空調が止まることがわかった。図 3 中の TVOC 濃度はこのことを忠実に反映する結果となっている。この研究室には、実験器具や試薬、実験台、壁紙や床材等、さまざまな VOC の発生源が存在し、これらから常に VOC が放散されている。昼間は空調により強制的に換気されているため、TVOC 濃度は比較的低濃度に保たれているが、18 時以降に空調が停止すると、空調による換気がなくなるので、放散された VOC が室内に蓄積し濃度は上昇する。朝 8 時に再び空調が動き始めると、室内空気が換気されるため、滞留していた VOC が屋外に排気され、濃度が低下したと考えられる。厚生労働省の TVOC の暫定目標値は 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。前にも述べた通り、VOC のセンサーに対する感度は物質によって異なるため、室内に存在する VOC の種類によっては VOC モニターによる指示値と

実際の TVOC 濃度は異なることが考えられる。本研究で使用したモニターの指示値はトルエン換算値であることを留意しておく必要があるが、後で示すように、モニター指示値と固相吸着法との間に比較的よい相関があることを考慮すると、この部屋は、昼間の TVOC は厚生労働省の暫定目標値以下になっているものの、夜間は暫定目標値を超えている可能性が高いことが推察される。この建物に限らず、近年の鉄筋コンクリート造りの建物は、省エネルギーの観点から、高气密性、高断熱性の構造になっており、空調が働かなければ VOC が室内に蓄積する。図 3 に示す部屋は実験室であり、試薬等があるので一般の部屋よりも発生量が高いことも考えられるが、他の部屋でも同様の結果が得られている。そこで、この部屋の場合、どの程度の VOC が室内で発散しているのかを推定した。

室内の空気が完全混合状態と仮定すると、この部屋の物質収支は次式であらわされる。

$$V \frac{dC}{dt} = QC_0 - QC + F \quad (1)$$

ただし、 V は部屋の容積(m^3)、 C は TVOC の濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 C_0 は部屋に流入する空気中の TVOC 濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 t は時間(h)、 Q は換気流量(m^3/h)、 F は室内の TVOC の発生速度 ($\mu\text{g}/\text{h}$)である。式(1)を初期条件: $t=0$ で $C=C_{in}$ 、境界条件: $t=t$ で $C_0=0$ として $t=0$ から $t=t$ まで積分すると式(2)が得られる。

$$C = \left(C_{in} - \frac{F}{Q} \right) \exp \left(-\frac{Q}{V} t \right) + \frac{F}{Q} \quad (2)$$

ここで、 Q/V は換気回数(h^{-1})である。

TVOC の発生速度を一定とし、換気回数を昼間と夜間はそれぞれ一定とし、(2)式を測定値にフィットするように発生速度および見かけの換気回数を求めた。ベストフィットした線を図 3 中に破線で示す。見かけの換気回数(Q/V)が夜間は 0.12 h^{-1} 、昼間は 0.9 h^{-1} 、のときに両者はよく一致し、これから TVOC の発生速度は約 40 mg/h と推定された。この結果から、この部屋で室内 TVOC を室内環境基準の暫定目標値である 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 未満にするには、少なくとも 100 m^3/h の換気量が必要と推定される。このようにリアルタイムモニターは、室内環境対策に有用な情報を提供することができる。

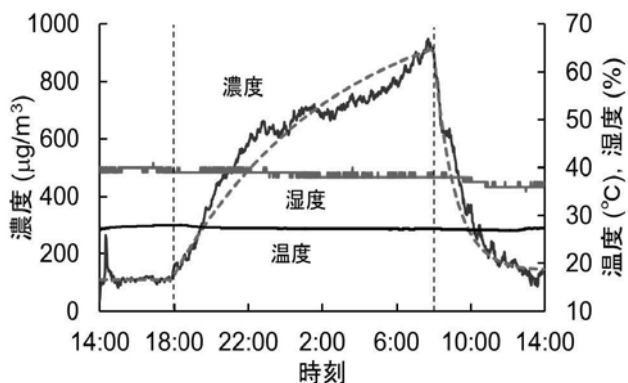


図3 研究室における TVOC 濃度、温度、湿度の経時変化(5月8日)

さらに、このモニターを用いて、月1回、1年にわたって同じ室内で24時間測定を行い、TVOCの季節変動を調べた。昼間と夜間それぞれの平均濃度の推移を図4に示す。昼間は年間を通して室内環境基準の暫定目標値を下回っているが、夜間は、冬場は比較的TVOC濃度は低いものの、夏場を中心にTVOC濃度は暫定目標値を上回っている月が多いことがわかる。この部屋のほか、学生居室、工学系実習室、講義室、図書館、コンピュータールーム等でも測定を行ったが、同様の傾向を示した。ただし、コンピュータールームは昼夜を問わず濃度は低かった。これは、コンピュータールームは24時間空調が入っており、夜間も換気が行われているためと考えられる。空調稼働している昼間はいずれも暫定目標値を超えていないので、この建物に限らず、気密性の高い建物の室内においては、特に夏場は、昼間だけではなく夜間も換気を行い、VOCの滞留を防ぐように心がけることが重要である。

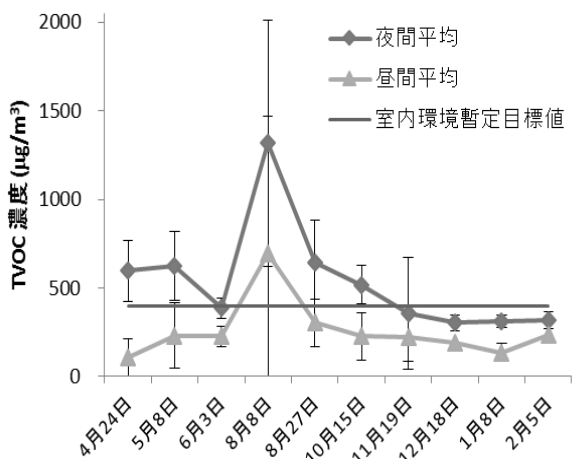


図4 研究室における TVOC 濃度の季節変化

図5に研究室(実験室)において、動物実験でマウスの解剖が行われていた時間を含む24時間、室内環境を測定した結果の例を示す²⁾。1日目は目立った濃度の変化は見られないが、2日目の午前中にモニターは高濃度のVOCを検出している。解剖が行われていたのは図の網掛の時間であり、消毒用エタノールを大量に使用していた。VOCモニターはこのエタノールに強く反応し、高濃度を示したと考えられる。解剖実験中は濃度は上昇を続け、解剖終了時に濃度は最大となっている。これは、解剖中はVOCの発散が継続しており、解剖終了後は発生源がなくなったことを物語っている。また、解剖が行われていた時間は気温が下がっているが、これは、測定日が11月であり、作業中ドラフトチャンバーで排気を行っていたため、冷たい外気が室内に導入され、気温が低下したものと考えられる。解剖終了後はVOC濃度が低下するとともに、気温も再び高くなっている。このように、VOCモニターは、環境の状態を逐次記録しているので、あとから、その環境の状況を推定することができる。

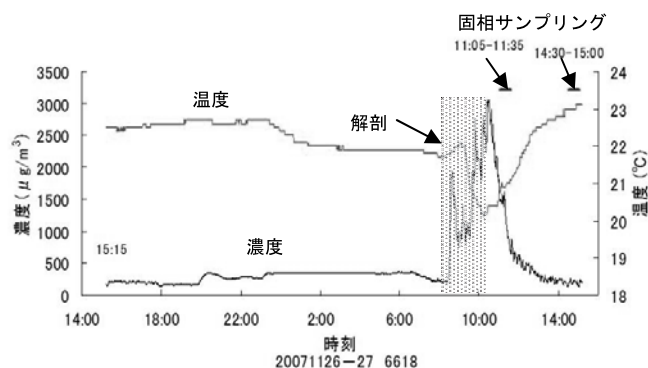


図5 研究室(実験室)における VOC 濃度の経時変化

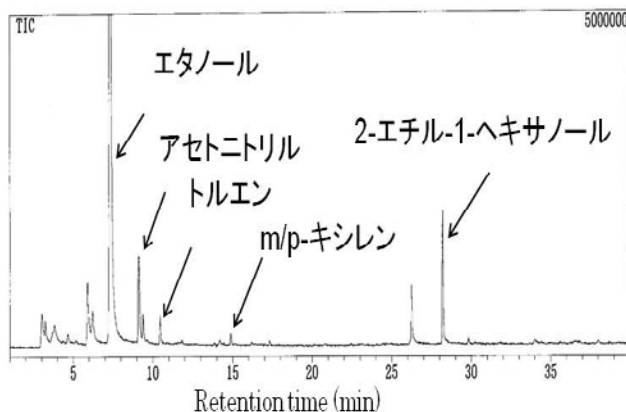


図6 解剖時の研究室における VOCs の GC/MS クロマトグラム

解剖中に捕集管を用いてサンプリングした VOC の GC/MS のクロマトグラムを図6に示す。トルエン、キシレン、2-エチル-1-ヘキサノールのほかに、エタノール、アセトニトリルが高濃度で検出された。エタノールは、前にも述べたとおり、解剖の際の消毒に使用されており、これが検出されたものと考えられる。

2) VOC モニターと固相吸着法の比較

VOC モニターによる TVOC の値と固相吸着法による値を比較した結果を図7に示す。

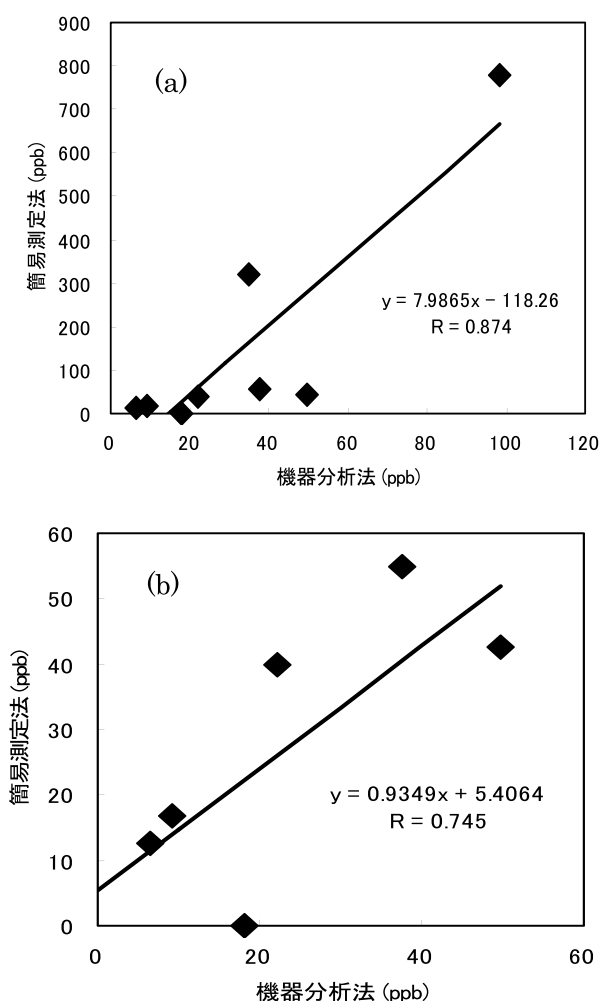


図7 VOC モニターと固相吸着/機器分析法による測定値の比較

VOC モニターの値は固相吸着法によるサンプリングを行っていた30分間の平均値である。VOC モニターも固相吸着法による方法も TVOC の値をトルエン換算値として表している。両者間には相関があることがわかるが、図7(a)の回帰直線の傾きは約8となっており、VOC モニターの値の方が固相吸着による値よりもはるかに

高い。これは、VOC モニターで高濃度を示した2点の影響が大きいからであるが、この2点は、ラットの解剖中に得られたデータである。このときは、図6からわかるように消毒用のエタノール濃度が高かったことがわかる。一般に半導体センサーは、有機溶剤の中でもアルコール系には高い感度を示すが、本研究でもそのことが確認された。これは解剖という特殊な場合であるので、通常の室内環境における両者の値を比較するため、この2点を除いたものが図7(b)である。相関係数は(a)よりも低くなったが、傾きは1に近くなり、VOC モニターと固相吸着法ではほぼ同様な値が得られている。このほか、一般住居3軒のリビングルームにおいても固相吸着法と VOC モニターの比較を行ったが、回帰式の傾きが0.923、相関係数(R)が0.952とよい相関が得られた。さらに VOC の種類によってモニターの感度は異なるが、一般の室内環境においては、TVOC としては固相吸着法と大きく変わらないことから、特にセンサーの感度が高い高濃度の発生源がない限り、半導体センサーを用いる VOC モニターは室内環境中の TVOC の測定に利用可能と考えられる。

3) 混合物質の測定の可能性

半導体センサーに限らず、一般にリアルタイムモニターは、1つのセンサーで環境中に存在するさまざまな種類の VOC を分離して測定することは原理的に不可能である。固相吸着法との比較では、比較的よい相関が見られたが、図7(a)では、高濃度ではリアルタイムモニターのほうが高い値を示している。これはセンサーの感度が VOC の種類によって異なることが一因と考えられる。本調査に用いた測定器は出荷時にトルエンで校正されているが、VOC によってセンサーの感度が異なれば、室内の VOC の組成によって TVOC 濃度の測定値が変わるので、極端に感度が異なる VOC が存在する環境の計測には、センサーの各種 VOC に対する相対感度を把握しておくことが必要になる。ただし、作業環境のように、使用する VOCs(有機溶剤)の種類と濃度比がわかっているならば、リアルタイムモニターで各成分の濃度をある程度把握できるのではないかと考えられる。そこで、著者らは、PID センサーを有するリアルタイムモニター (MiniRAE 3000、RAE

Systems) を用い、作業環境で使用される混合有機溶剤蒸気の濃度を把握する方法について考えた^{8,9)}。半導体式ではなく、PID 式のセンサーを使用したのは、所有している半導体式のモニターが室内環境用であり、ほとんどの VOC について、作業環境の基準である管理濃度付近は測定範囲外になるためである。トルエンおよびキシレンについて、それぞれ単一物質に対する調製濃度とモニター指示値の関係を示す検量線を作成し、混合したときのモニターの指示値を、それぞれの検量線から推定できるか否かを検討した。その結果、モニターの指示値はそれぞれの単独物質の指示値の和で良好に表現できることがわかった⁹⁾。このことから、作業環境で混合有機溶剤を使用する場合、使用する溶剤の種類と、その成分比を推定するかまたは確認することができれば、VOC モニターでも環境中の混合有機溶剤蒸気濃度を把握できる可能性が示された。

5. 今後の展望

これまで、開発されているリアルタイム測定器とその実用性、測定例について述べてきた。リアルタイムモニターは、簡便、迅速に環境濃度を測定することができるが、感度が物質によって異なること、混合物質を分離して測定できないなどの問題点があることが指摘された。ただし、ここでは紹介しなかったが、たとえば非分散型の赤外線吸収方式のセンサーはスペクトル解析を行うことによって、多成分を同時に分離定量できる可能性がある。このほか、半導体ガスセンサーを検出器とした可搬型のポータブルガスクロマトグラフも市販されている。この装置は VOC を分離して定量できる可能性があるが、重量が可搬型とはいえまた重いことや、価格が高いこと、多成分になるとピークの分離が十分ではないことなど、まだ簡便に使用するには問題がある。今後、多成分の VOCs を分離測定できる軽量で安価なリアルタイムモニターの開発が望まれる。

参考文献

- 1) 日本工業規格(2007)：室内及び放散試験チャンパー内空气中揮発性有機化合物の Tenax TA® 吸着材を用いたポンプサンプリング、加熱脱離及び MS/FID を用いたガスクロマトグラフィーによる定量. JIS A 1965:2007
- 2) 保利 一 (2009)：教室内空気の簡易測定法の検討. 私立大学環境保全協議会会誌 8 : 35-40
- 3) Hori H, Ishimatsu, S, Fueta Y, Ishidao T (2013)：Evaluation of a real-time method for monitoring volatile organic compounds in indoor air in a Japanese university. *Env Health Prev Med* 18: 285-292
- 4) 都甲 潔、宮城 幸一郎 (1995)：センサ光学 6. 化学センサ. 電子情報工学講座 25. 培風館、東京 p 109
- 5) 日本セラミックス協会 (2008)：半導体式ガスセンサ. セラミックス 43(5)：421-423
- 6) 保利 一 (1999)：ガス、蒸気状物質のリアルタイムモニタ測定技術とその応用. 労働衛生工学 38 : 1-6
- 7) 厚生労働省医薬局審査管理課化学物質安全対策室(2001)：室内空气中化学物質の測定マニュアル. <http://www.mhlw.go.jp/houdou/0107/h0724-1c.html>
- 8) 保利 一、石松維世、笛田由紀子、樋上光雄、石田尾徹(2012)：PID センサーを内蔵したリアルタイムモニターの有機溶剤蒸気に対する反応特性. 産業医科大学雑誌 34(4)：363-368
- 9) 保利 一、上川路香、石松維世、笛田由紀子、石田尾徹(2010)：リアルタイムモニタリング法による混合有機溶剤蒸気の評価法の検討. 作業環境 31(2)：57-62

技 術 論 文

熱延巻取り用ロールの材質特性について

Materials Characteristics of Coiler Roll for Hot Strip Mill



技術開発センター
商品・生産技術開発室
室長 博士(工学) 園田 晃大
Akio Sonoda

技術開発センター
商品・生産技術開発室
係長 花田 喜嗣
Yoshitsugu Hanada

技術開発センター
商品・生産技術開発室
主任 博士(工学) 肖 陽
Yang Xiao

技術開発センター
センター長
博士(工学) 永吉 英昭
Hideaki Nagayoshi

要 旨

熱間圧延用巻取りロールの特性を改善するため、当社ではこれまで肉盛り法やCPC製造法による開発を行ってきた。本稿では、その取組み内容と最近の熱延巻取りロールの開発状況および使用実績について紹介する。また、今後の更なる材質開発のための評価法についても言及する。CPC法は肉盛り法と比べて、1層盛りであり厚肉盛りに有利であるため、熱間圧延用巻取りロールの表面改質に有効である。CPC法にて開発した新しい材質であるFKS-KC5材は従来材と比べて優れた耐腐食性や耐摩耗性を示した。FKS-KC5材によるロールが熱間圧延設備でのロールとして広く適用されてきている。

Synopsis:

To improve the coiler roll for hot strip mill, we has carried out the material development by hardfacing and CPC production technique. In this paper, the development content and the recent using results of coiler roll were introduced. And the evaluation method for the material development was reported. The layer of CPC was composed of one-layer, and effective for manufacturing of the thick layer in comparison with hardfacing. Therefore, CPC production technique was effective for the improvement of the coiler roll surface. The new material FKS-KC5 developed by CPC production technique improved the corrosion resistant and the wear resistance. The rolls improved by FKS-KC5 has widely been applied for the rolls in hot strip mill.

1. 緒言

製鉄所における熱間圧延設備に用いられる熱延プロセス用ロールは、高温での腐食環境下で使用される。その中でも、鋼板巻取り設備用の巻取りロールは、巻取られる鋼板の鋼種や厚みなど様々であり、一般的に、耐腐食性、耐焼付き性、耐摩耗性、耐熱衝撃特性及び耐打ち疵性など多くの耐久性能が要求される¹⁾。さらに、製鉄所では設備のメンテナンスに費やす時間の短縮や製造コスト削減のため、熱間圧延設備で使用されるロールに対しても更なる耐久性が求められている。

当社では、硬化肉盛り法や連続注入クラッド法であるCPC (Continuous Pouring process for Cladding) 法によって、これまで多くのロール材質改善の取組みを行ってきた。本稿では、このような熱延巻取りロールへの当社の取組み事例を紹介し、最新の材質開発によって、適用されている実機ロールへの使用状況を報告する。また、材質改善に関わる評価方法についても言及する。

2. 熱延巻取りロールの使用条件

熱延巻取り設備の代表的な構成を Fig.1 に示す。熱延巻取りロールは、鋼板の先端をマンドレルの周囲に沿って確実に搬送する役目を果たし、適切な圧力で、鋼板をマンドレルに押し付ける。このため、鋼板には曲げ加工が生じ、巻取り易い形状となる^{2) 3)}。

熱延巻取りロールは、鋼板との接触や衝突によりロール表面に損傷を受けるばかりでなく、繰り返しの加熱冷却を受ける過酷な使用環境となる。熱延巻取りロールに要求される特性として次のことがあげられる。

- (1) 耐焼付き性
- (2) 耐摩耗性
- (3) 耐打ち疵性
- (4) 耐熱衝撃性
- (5) 耐腐食性

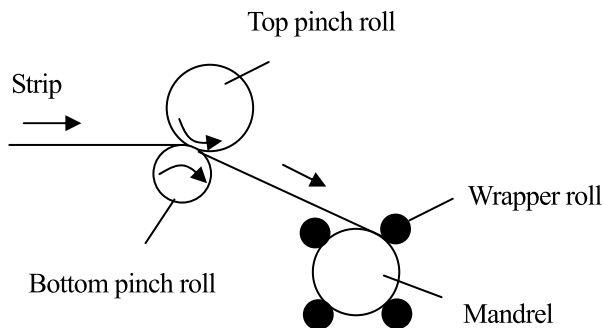


Fig.1 Construction of coiler in hot strip mill

3. 実機ロールの変遷とロール損傷現象

本章では、当社がこれまで取り組んできた熱延巻取りロールの材質改善において、硬化肉盛り法や CPC 法によるロールの特徴や損生事例、さらに改善方法について報告する。

3.1 肉盛りロールのビードマーク発生

ロール表面改質手法の一つとして、硬化肉盛り法があり、当社でも熱延巻取りロールへの適用を実施した経緯がある。

当社の特殊溶接材料で、ステンレス基地に晶出 MC 炭化物が分散した金属組織を有する材質があり、熱延巻取りロールに適用した。

Fig.2 は上述した熱延巻取りロールの外観であるが、溶接による熱影響部と原質部との境界層がロール円周上で、筋状に観察されている⁴⁾。

肉盛り溶接は溶接ビードを重ねて硬化層を形成する製造プロセスであるため、溶接ビードが重なった部位には溶接入熱による熱影響部が発生する。そのため、熱影響部へ新たに Cr 炭化物が析出し、基地中の Cr 濃度が減少する⁵⁾。このため、熱影響部は原質部と比較し

て耐食性が劣化し、腐食が促進されるため筋状模様が生じたと推察される。

このように溶接ビードの熱影響部に発生した腐食による筋状模様（ビードマークと称す）は、ロール表面に凹凸形状が生ずる要因となり、鋼板に転写を起す場合がある。その一例として、Fig.3 にビードマークが転写した鋼板を示す⁴⁾。



Fig.2 Bead-mark observed in wrapper roll



Fig.3 Print of bead-mark to strip

硬化肉盛り法のように製造プロセス上溶接を用いる場合は、溶接入熱時の熱影響は避けられない現象であり、いかにして熱影響部の材質変化を抑制するかが大きな課題となっている。熱処理による均質化という手法も考えられるが、焼き戻し温度（400℃～600℃）ほどの温度域では十分な材質の均質化は図れず、また焼ならし・焼き入れ温度域（900℃～）でも完全には熱影響部を均質化することは難しい。そればかりでなく、熱処理にかかる製造工程の増加や、製造コスト増大の懸念もある。

これに対し当社では、熱影響部の材質劣化による腐食を防止する試みとして、硬化肉盛り法によって、熱影響部でも十分な耐食性を有する非鉄系の高耐食材料を熱延巻取りロールに適用した。これによってビードマーク発生を抑制することに成功したが、硬化層の硬度や厚みの不十分さから耐打ち疵性の問題が発生した⁵⁾。

硬化肉盛り法は、部材の表面改質に幅広く用いられている手法ではあるが、ビードマークの発生や、耐打ち疵性に対する硬化層の厚みの確保が困難である（厚みを増そうとすると、製造工程の長期化に伴うコスト増などの現実的な制約がある）ことなどから、熱延巻取りロールのような非常に過酷な使用環境では、必ずしも適切な製造プロセスであるとは言えない。

そこで当社では、熱延巻取りロール材質改善の取組みとして、ビードマークの転写の心配がなく、硬化層の厚み確保に有効である CPC 法の特徴を生かしたロール材の開発を行ってきた。ここで、CPC 法の特徴を整理すると以下ようになる⁶⁾。

- ①指向性凝固の1層盛りであり、肉盛溶接ビード模様の出現がない。
- ②1層盛りであることから、層中に脆化層の出現がない。
- ③肉盛速度は肉盛溶接の比ではなく、厚肉盛には極めて有利である。
- ④母材との接合は肉盛溶接同様に拡散接合である接合強度は極めて高い。

3.2 CPCロールの肌荒れ現象

熱延巻取りロールでは、鋼板との接触摩耗や冷却水・加熱水蒸気による腐食摩耗、高温雰囲気での酸化摩耗のように、劣化要因としては腐食摩耗が支配的であると考えられる。当初のCPC法による熱延巻取りロールは、Fig.4のCr量と腐食量の関係に基づき、鋼板との焼付き現象が発生しないことも考慮したCr量を配合した。また、MoやV等の微細な炭化物を析出させ、耐摩耗性に有効に作用させる材質設計とした¹⁾。

当該ロールは、多くの製鉄所で使用され耐摩耗性などに優位性を発揮したものの、より過酷条件で使用さ

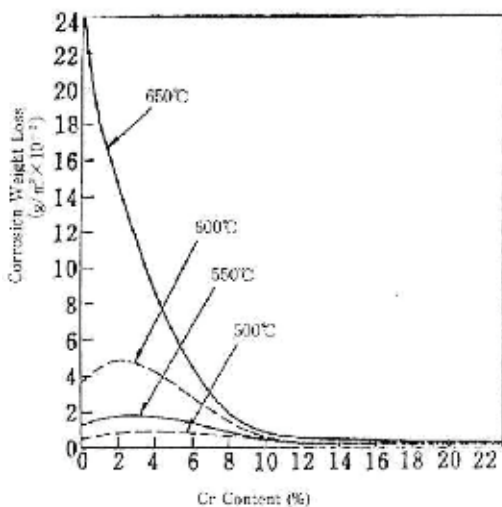


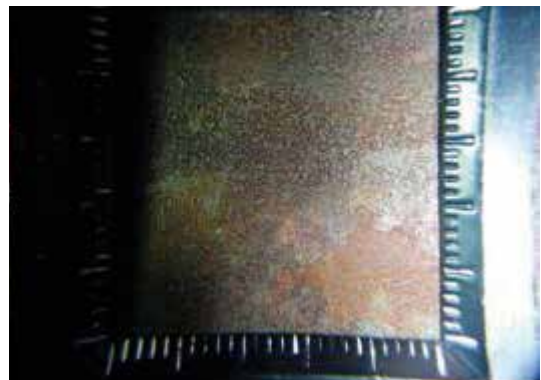
Fig.4 Relation between Cr content and corrosion weight loss in superheated steam¹⁾

れる一部の製鉄所にて、ロール表面の肌荒れが発生し、その肌荒れ模様が鋼板へ転写するという問題が起きた。

Fig.5 と Fig.6 に肌荒れが発生した熱延巻取りロール表面の写真と、肌荒れが転写した鋼板の写真を示す。Fig.5-(a)において、ロール表面で中央付近は主に黒錆が発生し、その他の部位には赤錆が発生している傾向があった。このロール中央部を拡大した Fig.5-(b)に示すように、ロール表面はピット状の凹凸面を呈しており、ロール表面の肌荒れを起こしている。このピット状の凹凸が Fig.6 に示す鋼板への転写を起こし、鋼板にはロール表面と同様のピット状の凹凸が発生している。



(a) Wrapper roll appearance



(b) Wrapper roll surface

Fig.5 Rough surface in wrapper roll

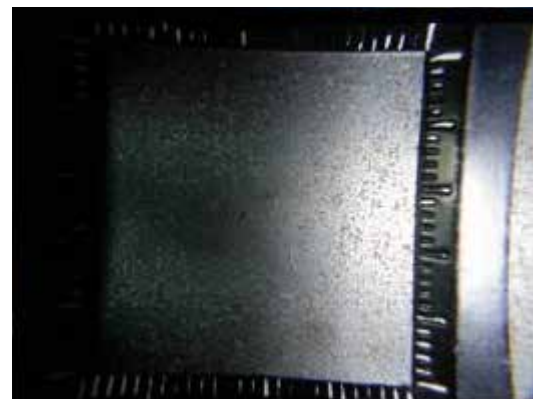


Fig.6 Print of rough surface to strip

この肌荒れは、耐腐食性の不十分さが要因と考えられ、肌荒れ発生機構は以下のように考えられる。

Fig.7に示すFe-O平衡状態図⁷⁾から黒錆(マグネタイト: Fe_3O_4)の発生する温度域は560°C以上であるのに対し、赤錆(ヘマタイト: Fe_2O_3)は低温域でも比較的容易に発生する。ロール中央部は鋼板と優先的に接触するため、ロール表面温度の上昇傾向が強く560°C以上の温度域に到達したものと考えられる。

Fig.5にてロール中央部以外で確認された赤錆(ヘマタイト)は脆く密着力の弱い酸化物のため、鋼板との接触にて容易に脱落する(なお、これが腐食摩耗現象となり、摩耗量を助長する要因となる)。一方、ロール中央部で確認された黒錆(マグネタイト)は強固で密着性の強い酸化物であるため、鋼板との接触では脱落せずに残存するものと、一部脱落するものとに分かれる。これがピット状の凹凸を形成する要因となる。

このロール表面の肌荒れを防止するためには、ロール材料の耐腐食性・耐酸化性を向上させ、根本的にマグネタイトやヘマタイトなどの酸化物発生を抑制する必要がある。

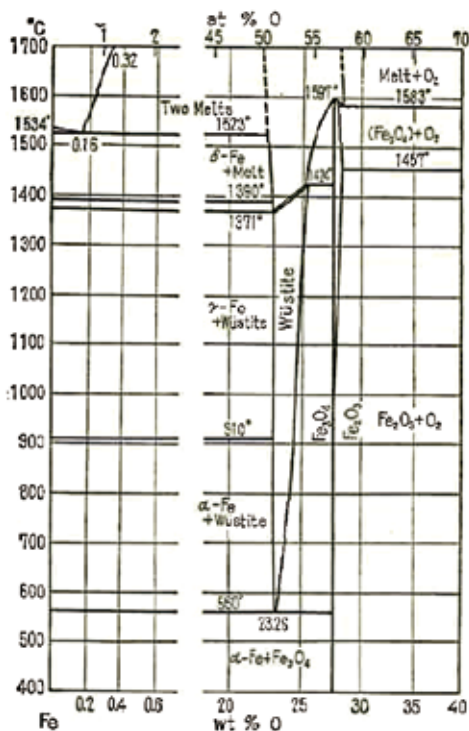


Fig.7 Phase diagram of Fe-O system⁷⁾

3.3 CPCロールの熱衝撃による割れ発生現象

優れた耐腐食性・耐酸化性を有する材質設計として、非鉄系の高耐食性材料による熱延巻取りロールに適用した結果について報告する。その使用状況を Fig.8 に示す。ロール表面は金属光沢を呈し十分な耐腐食性や耐酸化性を示しており、3.2章の事例のようなロール表面の肌荒れ現象は発生しなかった。

ただし、当該ロールに使用した材質は靱性が低い材

料であったため、Fig.8のように熱衝撃による割れが発生する結果となった。

このように、高温での耐腐食性、耐酸化性の問題を優先的に解決したとしても、耐熱衝撃性が不十分であれば、熱延巻取りロールとしての優位性は発揮できず実用に耐えうるロールとはならない。あくまでも前述したような熱延巻取りロールに要求される特性をすべて満足する事が重要になってくる。

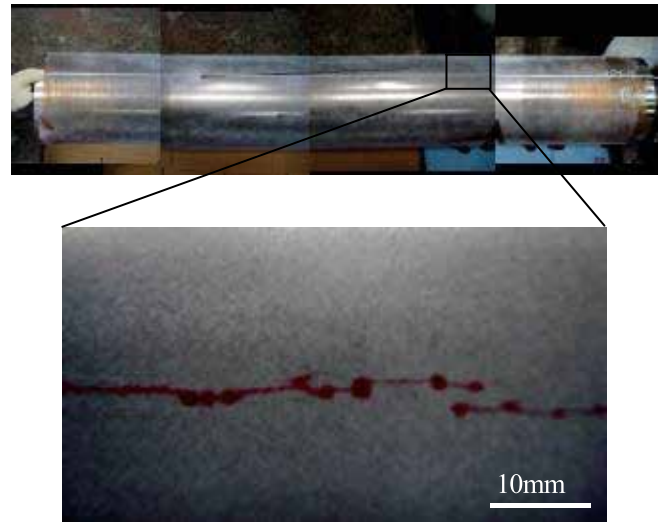


Fig.8 Crack initiation in wrapper roll by thermal shock

3.4 最近のCPCロールによる特性改善

これまでの熱延巻取りロールの適用事例からその問題点や解決方法について整理すると、以下ようになる。

- ①硬化肉盛り法の熱影響部の腐食に起因するビードマークの発生については、抑制方法としてCPCのような1層クラッドの肉盛り方法が有効である。
- ②耐打ち疵性には硬化層の厚肉化が有効であり、厚肉盛りに適したCPC法に優位性がある。
- ③ロール表面の酸化被膜(マグネタイト)発生に起因する肌荒れ現象を抑制するためには、ロール表面改質材の耐腐食、耐酸化性が重要である。
- ④熱衝撃によって発生するロール表面の割れに対しては、適切な靱性を持った材料を選定する必要がある(なお、この材料の適切な靱性に関しては3.5章にて後述する)。

これに加え、優れた耐摩耗性や耐焼付き性を有することがロールとしての性能に大きく関わってくる。

当社では、これまで得られた熱延巻取りロールに関する知見を考慮して、新たな材料開発に着手してきており、熱延巻取りロールへ適用を行ってきている^{6),8)}。ここでは、その新しい材質であるFKS-KC5材の特徴

と実機ロールへの適用状況について述べる。なお、本材質については、文献6)や文献8) (フジコー技報No.16 (2008) 25、フジコー技報 No.19 (2011) 71) に詳しく紹介しているので参照いただきたい。

FKS-KC5 材による熱延巻取りロールの使用中の写真を従来材のロールと比較して Fig.9 に示す⁶⁾。当該ロールの実装製鉄所では、巻取り温度が 700°C以上と高く、SUS 及び特殊鋼の通板頻度が多いため比較的ロールに掛かる負荷が高い。このような過酷な使用環境であるため、従来材のロールでは肌荒れ現象が発生していた。Fig.9 から、FKS-KC5 材によるロールは従来材のロールと比べても赤錆は観察されず納入時の光沢を維持しており、耐腐食性や耐酸化性に優位性があることが確認された。また、3.3 章で述べたような熱衝撃による割れの発生も起きていない。このように、FKS-KC5 材は、従来材のロールの問題点を改善した材質であり、後述する耐摩耗性も含めて優れたロール材であるといえる。FKS-KC5 材による熱延巻取りロールは製鉄所での熱延設備のロールに数多く採用されている。



Fig.9 Wrapper roll appearance: a) conventional alloy, b) FKS-KC5⁶⁾

3.5 実験室での特性評価

熱延巻取りロールでは、耐腐食性、耐焼付き性、耐摩耗性、耐熱衝撃特性及び耐打ち疵性など多くの耐久性が要求される。そのため、材質設計の段階では、それぞれの特性を適切に評価することが重要である。

材質評価に関しては文献 6) に詳しく紹介しているが、ここでは、それに加えて耐腐食性、耐酸化性および、耐熱衝撃性に関しての評価方法を提案する。

3.5.1 耐腐食性、耐酸化性の評価

文献 6) では、耐腐食性、耐酸化性の評価として、複合サイクル試験による腐食減量の評価を行った。複合サイクル試験は、材料の耐食性を評価する加速試験としては有効であるが、試験を実施するためには、特

別な設備機器を有することが必要である。ここでは、複合サイクル試験を代用する評価方法として、鉄表面に黒錆 (マグネタイト: Fe_3O_4) を生成させる表面処理の一種である水蒸気処理 (ホモ処理) を採用した評価方法を紹介する。

試験方法は、あらかじめ表面を研磨 (耐水ペーパーにて #400 まで) した試験片を Fig.10 に示す条件で水蒸気処理し、その後、試験片表面の X 線回折を行って生成した酸化物の解析を行うものである。なお、試験片には 3.2 章で紹介した熱延巻取りロールにて肌荒れが発生した従来材と、3.4 章で紹介した FKS-KC5 材を用いた。

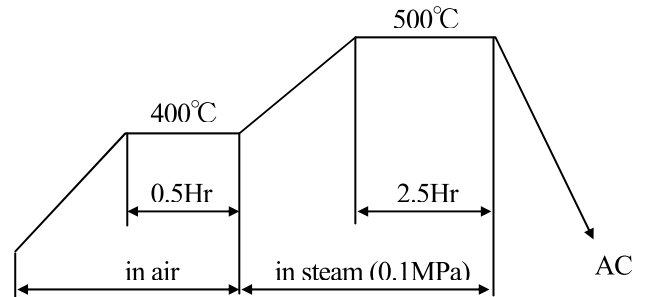


Fig.10 Condition of steam treatment

試験後の試験片表面の写真を Fig.11 に示す。従来材の表面には黒錆 (マグネタイト) が発生しているのに対し、FKS-KC5 材では金属光沢を保ったままである。

次に X 線回折の結果を Fig.12 に示す。従来材では Fe_2O_3 系や Fe_3O_4 系の酸化物のピークが検出されているが、FKS-KC5 材ではいずれの酸化物のピークも検出されなかった。

このように、本評価法によって実機ロールと同様に、材質による酸化物発生傾向の差を確認することができた。

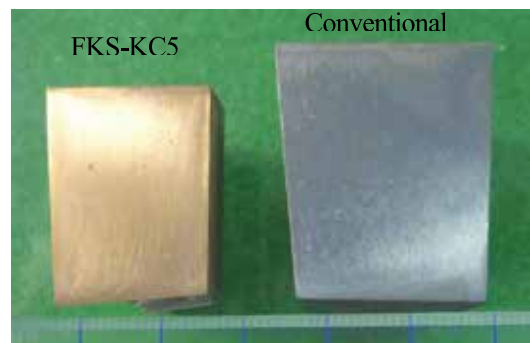
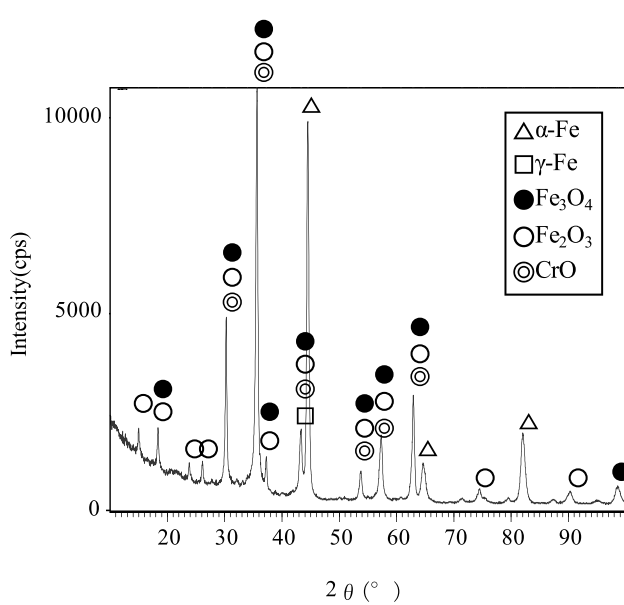
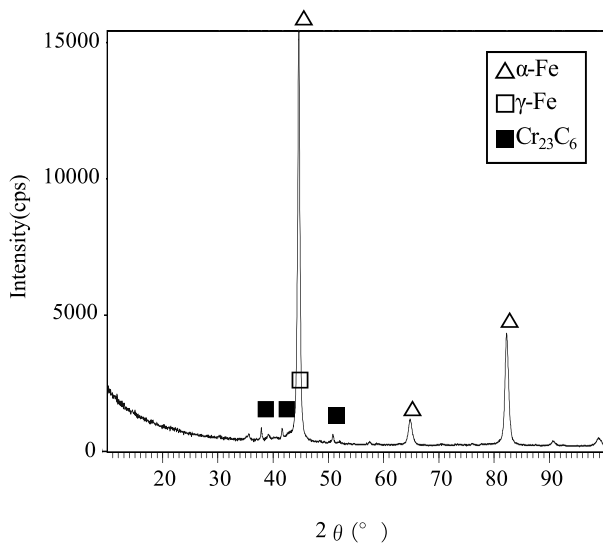


Fig.11 Result of steam treatment test



(a) Conventional alloy



(b) FKS-KC5

Fig.12 X-ray diffraction pattern

3.5.2 耐熱衝撃性の評価

文献 6) では、耐熱衝撃性の評価として、加熱した試験片を水中へ投入し、割れが発生する温度を材質ごとに比較した。ここでは、再現性やより定量的な評価を行うことを主眼に、破壊靱性値による耐熱衝撃性の評価方法を紹介する。

熱延巻取りロールは、最大 800°Cほどの鋼板との接触することから、ロール表面には繰り返し加熱冷却による熱衝撃や熱疲労を受けることになる。Fig.13 は、部材の表面から内部方向へ発生する熱応力を FEM によって計算した一例であるが、部材表面には最大の熱応力が発生し、内部方向へは熱応力は漸減していくことがわかる。熱延巻取りロールの使用条件によっては、

ロール表面近傍に大きな熱応力が作用し、ロール表面近傍のみにき裂が発生する場合がある。Fig.14 にロール表面にき裂が発生したロール断面の写真を示す。ロール表面に発生したき裂は深さ 200~300 μm ほどであるが、これ以上き裂が進展することがなければ、ロールの実使用においては問題となる事はない。それは、ロール表面の摩耗により、浅い 200~300 μm ほどのき裂はいずれ消失するからである。また、き裂の開口量も微量のため、鋼板への転写の問題も考えにくい。ただし、ロール表面のき裂がさらに進展して、硬化層内部まで到達してしまう場合には、硬化層の大規模な割損の懸念があり、実使用において重大な問題となる可能性がある。

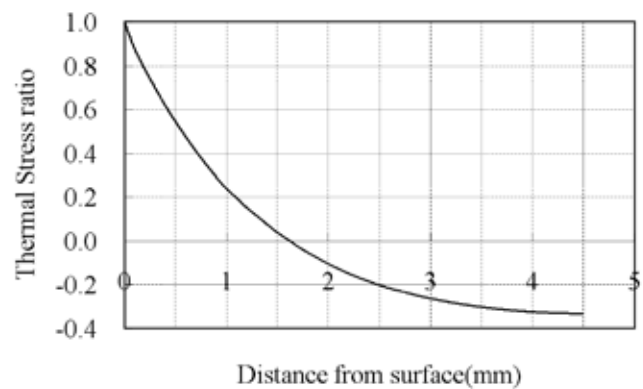


Fig.13 FEM analytical result of thermal stress

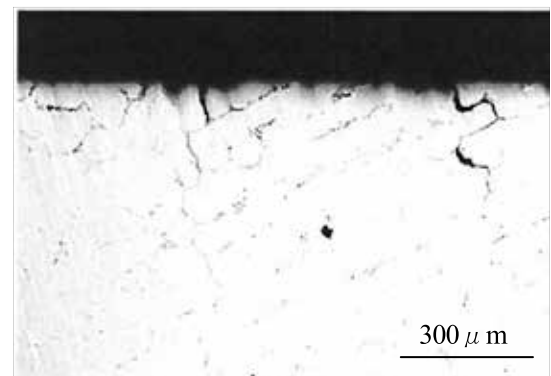


Fig.14 Crack of the roll surface

本評価法では、あらかじめロール表面き裂が発生している状態を想定し、このき裂がさらに進展するしきい値を評価することとする。評価方法は以下の手順となる。

Fig.15 に示すようなモデルを考えると、き裂先端の応力拡大係数 K_1 は以下のように式(1)で表せる⁹⁾。

$$K_1 = 1.12\sigma_1\sqrt{\pi a} + 0.4(\sigma_{\max} - \sigma_1)\sqrt{\pi a} \quad \dots (1)$$

ここで、 σ_{\max} と σ_1 はそれぞれロール表面の熱応力とき裂先端の熱応力であり、 a はき裂の長さとなる。 σ_{\max} については、部材に発生する熱応力の式 (2) により概算する¹⁰⁾。

$$\sigma_{\max} = \sigma^* E \alpha \Delta T / (1 - \nu) \quad \dots (2)$$

ここで、 σ^* は無次元化応力、 E はヤング率、 α は線膨張係数、 ΔT は温度差、 ν はポアソン比である。なお、無次元化応力 σ^* については、円筒部材の冷却条件では0.1~0.3程度と想定されるため¹⁰⁾、ここでは、大きめに見積もった0.3として評価を行う。概算した σ_{\max} からFig.13を用いてき裂長さから σ_1 を求める。例として温度差 ΔT を800℃とした場合に、き裂長さとき裂先端の応力拡大係数の関係をFig.16示す。あらかじめ

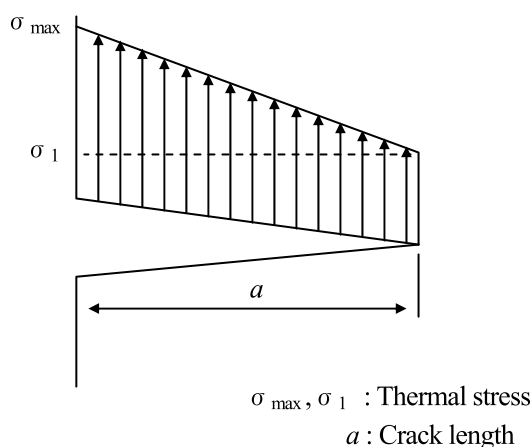


Fig.15 Stress field model of crack tip

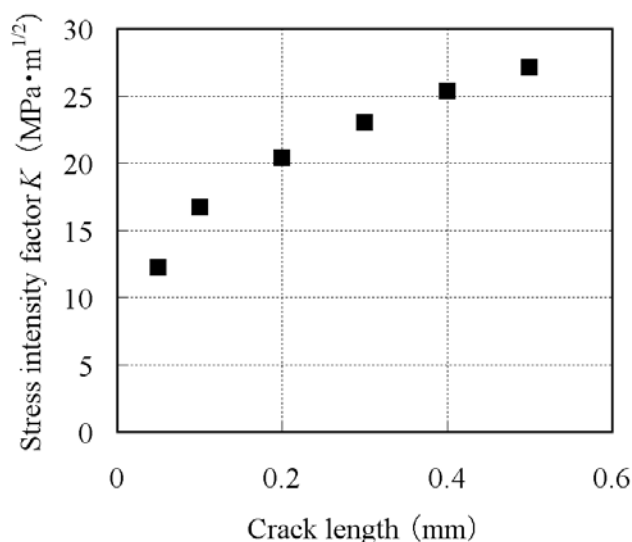


Fig.16 Relation between crack length and stress intensity factor

発生している想定のリール表面き裂300 μ mであるとすると、き裂先端の応力拡大係数 K_1 は約23MPa \cdot m^{1/2}となる。つまり、材料の破壊靱性値がこの23MPa \cdot m^{1/2}より大きければき裂の進展は起こらず、小さければさらにき裂は進展するという指標となる。なお、3.3章で紹介した熱衝撃によるき裂が発生した従来材の破壊靱性値は約18MPa \cdot m^{1/2}であり、き裂先端の応力拡大係数23MPa \cdot m^{1/2}に対して小さく、熱衝撃によるき裂の発生が起きた現象と対応する。一方、3.4章で紹介したFKS-KC5材の破壊靱性値は約29MPa \cdot m^{1/2}であり、き裂先端の応力拡大係数23MPa \cdot m^{1/2}に対して大きいため熱衝撃によるき裂発生懸念が少ないことがわかる。

本評価法を更に精度良く実施するためには、実機使用時のロール表面温度や各材料物性の把握、さらに残留応力の影響などを考慮する必要がある。また、本稿では、初期のロール表面の損傷として、熱応力によるロール表面に発生したき裂を考慮したが、実機ロール表面には鋼板接触による微小なスポーリングや接触疵などの損傷を受ける場合がある。損傷の程度が大きくなれば、熱応力によるき裂が発生しやすい状態となるため、実機のロール表面の損傷状態を十分に把握する事も重要である。なお、損傷の大きさの程度がわかれば、式(1)のき裂長さ a に代用して応力拡大係数 K_1 を求め、材料の破壊靱性値と比較評価することが可能となる。

4. CPCロールの実機適用結果

最後に、3.4章で紹介した新しい熱延巻取りロール材質であるFKS-KC5材の最近の使用実績について報告する。

Fig.17に、某製鉄所での従来材と新しい材質の使用期間と摩耗量について整理した。FKS-KC5材は、従来材と比較して7~9倍の耐摩耗性を示し、長期の使用を可能としている。この結果、製鉄所での設備交換の頻度減少やコスト低減に貢献し好評を博している。

Fig.18は、FKS-KC5材の各製鉄所への納入実績である。ここでは、熱延巻取りロールに加えて、熱延搬送ロールの実績も合わせて記載する。熱延搬送ロールも、熱延巻取りロール同様、高温の鋼板との接触による耐摩耗性、耐腐食性などの各種の特性が要求される。熱延巻取りロールについては、Fig.17に示す耐摩耗性の結果のように、近年優れた使用実績が出てきており、今後多くの製鉄所への導入拡大が期待できる。熱延搬送ロールについては、熱延巻取りロールと比べて設備的に数量が多いことや、実機評価の判断が早いことから、すでに多くの製鉄所でロールのプロパー化が進んでいる。

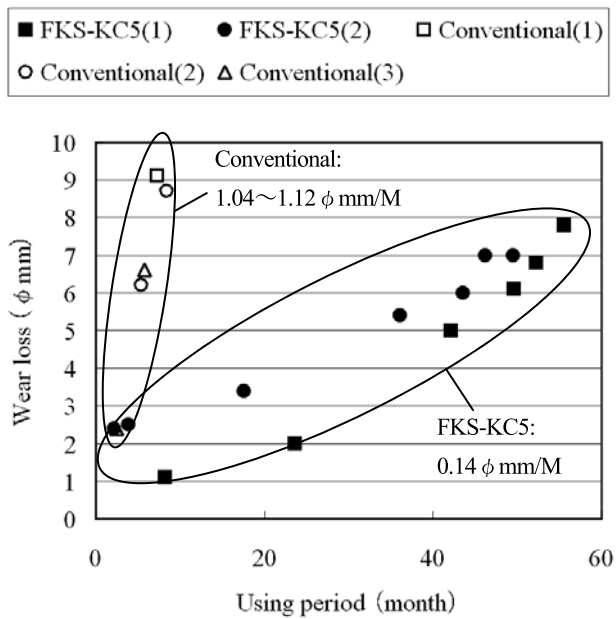


Fig.17 Wear loss of Conventional alloy and FKS-KC5 for wrapper roll

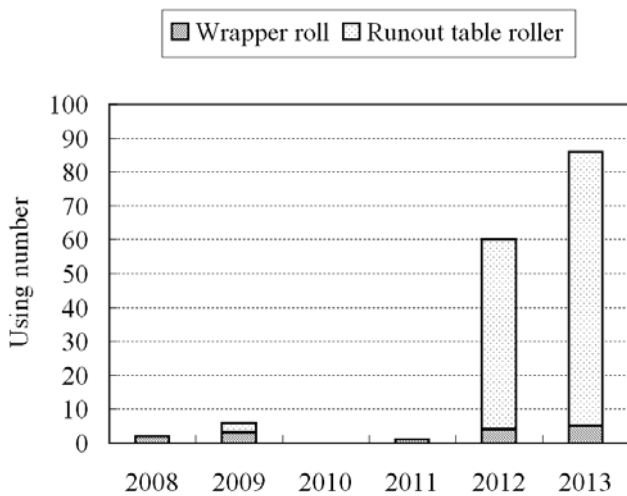


Fig.18 Using results of FKS-KC5 rolls

5. 結論

熱延巻取りロールの特性改善について要約すると次の通りである。

- (1) 硬化肉盛り法の熱影響部の腐食に起因するビードマークの発生については、抑制方法としてCPCのような1層クラッドの肉盛り方法が有効である。
- (2) 耐打ち疵性には硬化層の厚肉化が有効であり、厚肉盛りに適したCPC法に優位性がある。
- (3) ロール表面のマグネタイト (Fe₃O₄) 酸化被膜発生に起因する肌荒れ現象を抑制するためには、ロール材の耐腐食、耐酸化性が重要である。

また、材料の耐腐食、耐酸化性の評価はホモ処理を施すことで確認できる。

- (4) 熱衝撃によって発生するロール表面の割れに対しては、適切な靱性を持った材料を選定する必要がある。

耐熱衝撃性の評価法として、破壊靱性値と初期き裂先端の応力拡大係数を比較する方法を提案した。

- (5) 新しい材料であるFKS-KC5は材優れた耐久性能を有し、多くの製鉄所にて使用されて、熱延巻取りロールのみならず熱延搬送ロールにおいても長寿命化に貢献している。

参考文献

- 1)坂本、玉川、津田、森高：フジコー技報 No.1(1993)9
- 2)沼、坂本、植田、斉藤：フジコー技報 No.6(1998)25
- 3)日本鉄鋼協会編：新版鉄鋼便覧、丸善(1973)909
- 4)園田、大野：フジコー技報 No.12(2004) 42
- 5)吉武、中村：ステンレス鋼の溶接、産報出版(1979)
- 6)姜、園田、嵩、永吉：フジコー技報No.16(2008) 25
- 7)日本鉄鋼協会編：新版鉄鋼便覧、丸善(1973)1666
- 8)宮崎：フジコー技報 No.19(2011) 71
- 9)西谷、尾田、機論A、46巻、407号(1980)745
- 10)金属材料の強度と破壊、丸善(1964)562

技術論文

光酸化分解反応の数理モデル化と室内濃度低減性能の数値予測

(第2報) 光触媒建材による揮発性有機化合物の濃度低減の性能評価

Numerical Modeling and Prediction of Photocatalytic Decomposition Effect on the Improvement of IAQ

Part 2 Performance Evaluation of VOCs Concentration Reduction by Photocatalytic Building Materials



技術開発センター
事業化開発室
係長 山本 清司
Kiyoshi Yamamoto

技術開発センター
事業化開発室
主任 張 文皓
Wenhao Zhang

技術開発センター
事業化開発室
焼山 なつみ
Natsumi Yakiyama

技術開発センター
マスク事業開発推進室
リーダー 原賀 久人
Hisato Haraga

技術開発センター
事業化開発室
室長 大野 京一郎
Kyoichiro Ohno

要旨

当社は、本報を含む一連の研究において、光触媒反応を期待して酸化チタン(TiO₂)を組み込んだ空気清浄装置ならびに建築材料の性能評価法を確立すると共に、室内汚染物質濃度の低減性能を数値で定量評価するための、数理モデル開発に取り組んでいる。本報では、20L小形チャンバーと25m³大型チャンバーにおいて、光触媒建材の光酸化反応によるVOC濃度低減性能評価を実施した基礎実験結果で有意な効果を示すことが出来たので報告する。また、大型チャンバーに対しての数理モデル化についての報告も併せて行う。

Synopsis:

Indoor air pollutants impact human health and the interests concerning controlling indoor air quality have been increased. In recent years, photocatalytic oxidation (PCO) and building materials coated with a photocatalyst have been used to improve indoor air quality. The photocatalytic oxidation processes are effective for decontamination of volatile organic compounds (VOCs) in indoor air. We are working to establish a performance evaluation method of building materials and air cleaners. In addition, it is working on a mathematical model developed for the quantitative evaluation. In this study, the performance evaluation of photocatalytic building materials, coated with TiO₂, on the toluene concentration reduction were carried out in a small test chamber of 20L and a large test chamber of 25m³, and these results show a significant effect. Furthermore computational fluid dynamics (CFD) simulations were also carried out on the same geometry and boundary conditions as the experiments of a large test chamber.

1. はじめに

室内環境中には、建築材料、家具・什器などから発生するVOC(揮発性有機化合物)や人体起源ならびに微生物起源の臭気物質といった知覚性物質が多種多様に存在しており、GC/MS(ガスクロマト質量分析法)による分析結果によれば、数十から数百種類以上の揮発性有機化合物が検出されることも希では無い。これらの物質は居住者に不快感を与えるだけでなく、MCS(化学物質過敏症)やシックハウス症候群を引き起こす原

因の一つになっているとも指摘されており、様々な規制・対策が講じられている。この問題に対する環境工学的解決法は、発生源対策ならびに発生後の換気・吸着・分解等の発生後対策の2つに大別される。特に発生後の対策は、近年では光照射のみで有機化合物を分解可能な光触媒反応に着目した研究が数多く行われており、室内建材への応用も含め、その結果が報告されている。このような背景のもと、本報を含む一連の研究では、光触媒反応を期待してTiO₂を組み込んだ建築材料の

性能評価法を確立すると共に、室内 VOC 濃度の低減性能を数値で定量評価するための、数理モデル開発に取り組んでいる。本報では、20L 小形チャンバー内で、対象建材の光酸化反応による VOC 濃度低減性能評価を実施した基礎実験結果と、25m³ 大型チャンバー内で VOC 濃度低減評価試験を実施した結果、及び各々の数値解析の結果の対比に関して報告する。なお、VOC 評価に際しては、代表的なトルエンを使用した。

2. 小型チャンバー内の VOC 濃度低減性能評価と数理モデル化

2.1 試験概要

本試験では、光触媒担持建材の汚染物質濃度減衰試験に直方体 20L 小形チャンバーを ISO 16000-9¹⁾ に準拠して製作し用いた (Fig. 1)。チャンバーサイズは 0.25m(W) × 0.25m(D) × 0.32m(H) であり、本体は攪拌ファン、パンチングテーブル、建材設置用シールボックス 2 個で構成されている。本体材質は SUS304 製で、シール材はテフロン製である。試料負荷率 L はシールボックス 2 個で 2.2 m²/m³ であり、光源からの光は透過窓を通して試験片に均一に照射される。攪拌ファン回転数は 80~1,500 rpm、両側に装着される光源の照度は 600~10,000 lx に制御可能である。

本試験での試験建材は、溶射法を用いて光触媒 TiO₂ を表面に加工した。溶射法を用いた TiO₂ の成膜技術は、TiO₂ を熔融し、超高速で基材に打ち込むため、バインダーは必要なく、高密度で緻密な光触媒の皮膜を形成することが可能である。そのため、耐久性がありかつ高効率の建材作製が可能となる方法として期待されている。また、可視光域の 405nm の波長の光に強い光触媒特性を有する光触媒溶射材料であるため、一般的な蛍光灯の下でも光触媒活性が十分に期待することができる。

2.2 一定濃度供給法による試験概要

試験概要を Fig. 1 に示す。チャンバーは温度 28°C で制御された恒温槽内に設置し、トルエンを含む供給空気を温度 28°C、相対湿度 0% に制御した。試料負荷率 L は 2.2m²/m³ と、光源は照度 2,000lx (透明窓ガラスを透過した建材表面での測定値)、チャンバー内攪拌ファンの回転数は 1,000rpm に制御した。VOC 濃度低減性能試験は ISO 16000-24²⁾ に準拠した一定濃度供給法とし、200~1,400 [μg/m³] (10 条件) 範囲の一定濃度のトルエンをチャンバーに供給した。供給するトルエン濃度の制御には、校正用ガス調整装置 (GASTEC Permeator PD-1B) を用いた。チャンバー内換気回数は 0.5 [回/h] であり、供給空気は定流量 167 [mL/min] で定常供給した。試験開始直後のチャンバー入口における供給空気 (初期濃度 C_{in}) 及び試験開始時刻 t 時間後 ($t=4, 12, 24$) のチャンバー出口における排気空気 (t 時刻後濃度 C_{out}) をそれぞれ捕集管 (Tenax GR) に 5L (サンプリング時間 30 分) 捕集した。Tenax GR は加熱脱着後に GC/FID (GC-2014, Shimadzu) で定性・定量分析を行った。

2.3 光触媒建材のトルエン濃度低減性能評価方法

実験の前に、チャンバー内壁面へのトルエン吸着は無視出来る程度であることを確認し、光触媒建材によるトルエン濃度の低減率を式(1)と定義した。

$$\text{Conversion}[\%] = (C_{in} - C_{out}) \times 100 / C_{in} \quad (1)$$

光酸化反応速度式として多くの研究で Langmuir-Hinshelwood (L-H) 型吸着等温式による酸化反応速度式が提案されている。しかし、本実験の対象濃度が低濃度であることに鑑み、線形近似が成り立つ濃度範囲であるとみなし、Henry 型反応速度式を式(2)のように定義して、試験結果より式(3)からモデル定数を求めた。

$$r = k_h C_{VOC} \quad (2)$$

$$r = (C_{in} - C_{out}) \times Q / V \quad (3)$$

ここで、 r は酸化反応量 (μg/m³/h)、 k_h は Henry 型反

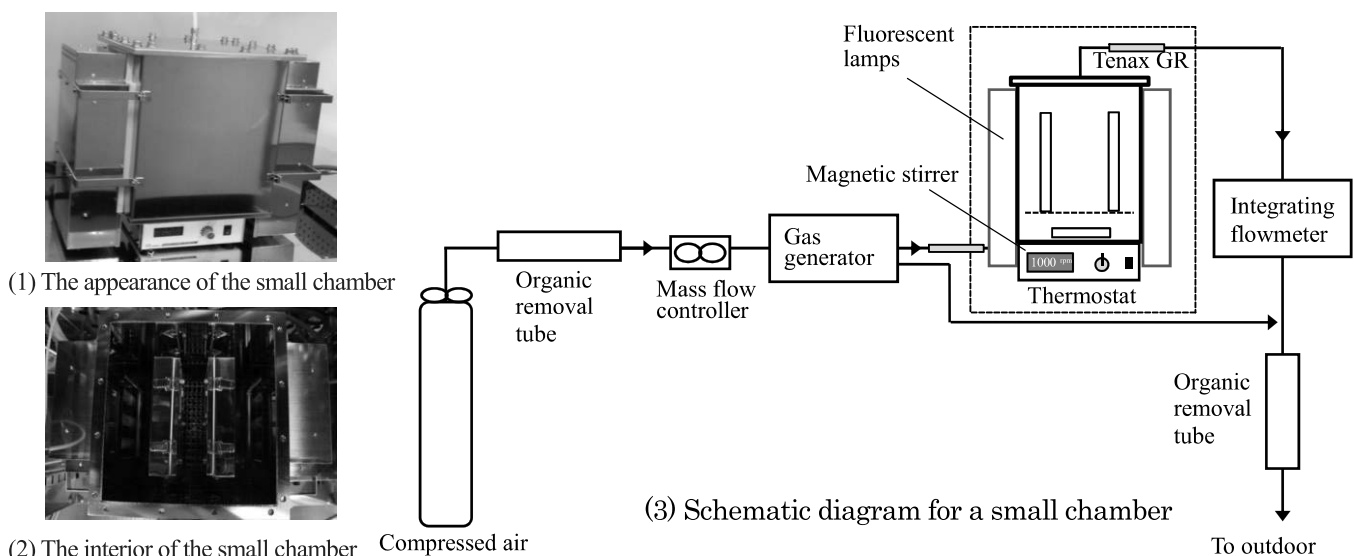


Fig. 1 Schematic diagram for a small chamber test.

応速度定数(1/h), C_{VOC} は建材近傍のトルエン濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$], Q は換気量 [m^3/h], V はチャンバー体積 [m^3] を示す. C_{VOC} として定常排気濃度 C_{out} を用いた.

2.4. 試験結果

光触媒建材のトルエン濃度低減性能試験の時系列結果を Fig. 2 に示す. 今回検討した全濃度条件において, 試験開始 4 時間後, 12 時間後, 24 時間後の排気濃度に有意な差は見られず, 4 時間後の排気濃度 (C_{out}) は供給濃度 (C_{in}) の約 10% 以下を示した. この結果を踏まえ一部の条件では 12 時間後のサンプリングを省略した. 各条件の供給濃度 (C_{in} , [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]), 試験 24 時間経過後の排気濃度 (C_{out} , [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]) 及び濃度低減率 (Con., [%]) を Table 1 に示す. 200~1,400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の前条件において, トルエン濃度低減率は 91~99% と高い低減率が得られた.

Fig. 3 にトルエン供給濃度と光酸化反応量の関係を示す. 今回の試験結果では, 対象濃度 C_{in} に対する酸化反応量 r は高い相関の線形関係を持つことが確認された. 最小二乗法近似にて式(2)の反応速度定数 k_h を推定した場合, 本実験条件では 0.4863 [1/h] が得られた.

Table 1 The results of toluene concentration measurement

Case	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_{in}	208	257	432	467	530	577	588	885	1178	1345
C_{out}	13	17	6	7	46	6	48	11	29	26
Con.	94	94	99	98	91	99	92	99	98	98

※unit: C_{in} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$], C_{out} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$], Con. [%]

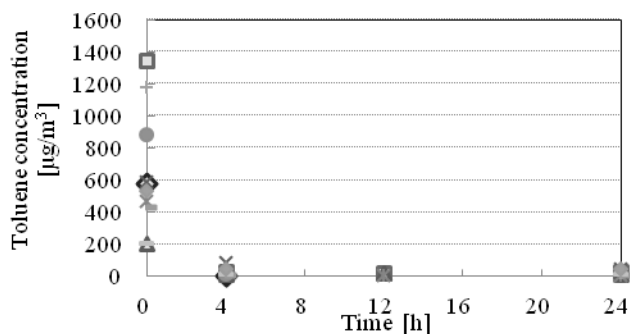


Fig. 2 The results of toluene concentration measurement in time series.

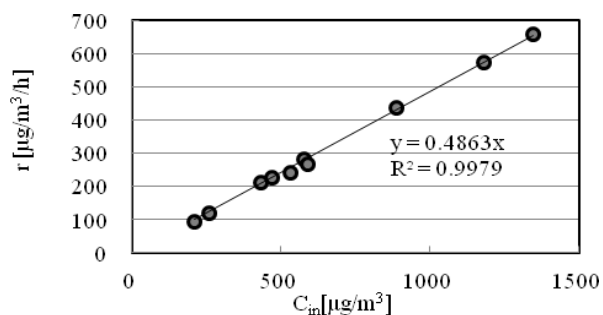


Fig. 3 The correlation between the amount of photooxidation reaction and the supply concentration of toluene.

2.5. 結論

今回の試験では, トルエン供給濃度と酸化反応量の関係に強い線形性が観察された. これは低濃度を対象としたためと考えられる. 今後は高濃度にも適応可能な数値モデル開発において反応速度式として L-H 型反応速度式を提案し, L-H 型反応速度式のモデル定数の同定を行う予定である.

3. 大型チャンバー-VOC (トルエン) 濃度減衰試験

3.1 大型チャンバーの概要

本研究では, 実環境における光触媒関連の性能評価を目的として設計した大型チャンバー(バイオクリーン試験室)で実験を行っており, その内観ならびに光触媒持建建材を床面に設置した状態を Fig. 4 に示す. 本研究で用いた大型チャンバーは JIS ならびに室内環境学会規格^{3,4)}に準拠している. チャンバーは手前の前室と奥の試験室で構成されており, 試験室サイズは 3.5m(x) × 3.285m(y) × 2.4m(z) で高い気密性を有している. 試験室内の代表濃度測定位置 3 点(a)~(c)と濃度低減試験の概要を Fig. 5 に示す. 試験室の壁面パネルの表面材は全面 SUS304 を使用しており, サンプリングボード等の極一部に 5mm 厚の亚克力板を採用している.

試験室内へ清浄空気を供給している空気清浄機はサンプリングボードの一部(高さ 1.1m)に直径 0.14m のダクトを介して接続されている. 試験室内にはトルエンガスが含まれていない清浄空気を流量 $Q=21\text{m}^3/\text{h}$ で供給した. 排気口(開口部サイズ: 0.5 m × 0.655m)は給気口の対向壁面の下部に位置しており, 試験室内の空気はフィルタを介して外部へ排出される. 実験室



(1) The appearance



(2) The interior

Fig. 4 The test landscape for a large test chamber.

Table 2 Specification of a large test chamber

Surface material	SUS304
Chamber size	3.5m (x) × 3.285m (y) × 2.4m (z), 25m ³
Temperature	15 ± 2°C
Humidity	50 ± 5%
Gas	Toluene
Light source	Visible light (32W × 4)
Airflow rate	$U_{in}=0.38\text{m/s}$, $Q_{in}=21\text{m}^3/\text{h}$
Ventilation rate	0.84 air changes per hour
Photocatalytic building materials	3.2m(x) × 2.94m(y), Loading factor: 92%, S to V ratio: 0.38 m ² /m ³

の換気回数は 0.84 回/h に設定した。

また、本実験施設は断熱加工してあり、温湿度の制御が可能である。試験室内の光源として 32W 可視光の蛍光灯 4 灯を天井面に取り付けている。照度計 LM-331(アズワン)を用いて測定した大型チャンバー内の光触媒設置面である床面照度分布を Fig. 6 に示す。試験室の床面を均等に 9 分割し、各中央部で測定した平均照度は 499.6 lx であった。

3.2 光触媒建材

本試験で使用した光触媒建材は、小型チャンバー試験で使用したのと同じ条件の溶射法で作製した可視光応答型光触媒建材である。光触媒建材は試験室の床面 3.2m × 2.94m の領域に敷かれており、床面積に対する建材の占有率は 92%、試験室容積に対する光触媒担持建材の試料負荷率 L は $0.38\text{m}^2/\text{m}^3$ である。

3.3 トルエン発生方法ならびにサンプリング方法

トルエンはウォーターバスとシャーレより構成される簡易なパーミエータを作成し、ウォーターバス内水温を 30°C に一定制御することで、気相トルエンを一定フラックスで発生させた(Fig. 5)。シャーレ上部の拡散抵抗はアルミ箔を使用して調整した。また、トルエン発生源は給気口のほぼ真下床面に設置した。

トルエンを含む大型チャンバー内空気のサンプリングには Tenax-GR 捕集管を用い、GC-FID 法 (GC-2014 Shimadzu)を用いて、トルエン濃度、その他バックグラウンド VOC 濃度の定性・定量分析を実施した。サンプリングは各条件で室内濃度分布が定常状態になったところで、Fig. 5 に示した 3ヶ所の測定点で行った。測定点の位置は、(a) 給気口付近(x, y, z) = (3.5m, 1.374m, 1.1m), (b) 試験室中央部(x, y, z) = (1.75m, 1.64m, 0.6m), (c) 排気口付近(x, y, z) = (0m, 0.43m, 0.475m)である。

3.4 試験条件

本試験では、Case 1 (光触媒建材無し・光源無し)、Case 2 (光触媒建材有り・光源無し)、Case 3 (光触媒建材有り・光源有り)の 3つの条件で試験を行った。全ての条件で、トルエン発生条件及び試験室内の換気量、その他の温湿度条件を統一しているため、Case 1 は試験室全体のバックグラウンド吸着及びトルエンの発生量を規定する実験指標となる条件である。Case 2 は光触媒建材の物理吸着量を評価する試験条件であり、Case 3 は光触媒建材の光触媒活性による効果を示す条件となる。

3.5 試験結果

実験室内の 3カ所のサンプリングポイントにおける各条件でのトルエン濃度測定結果を Fig. 7 に示す。各条件とも、給気口付近(測定点(a))においても微量のトルエンが検出され、Case 1 ならびに Case 2 では約 $120\mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度が検出された。この値は WHO が定める室内におけるトルエン濃度指針値⁵⁾ ($260\mu\text{g}/\text{m}^3$)の約

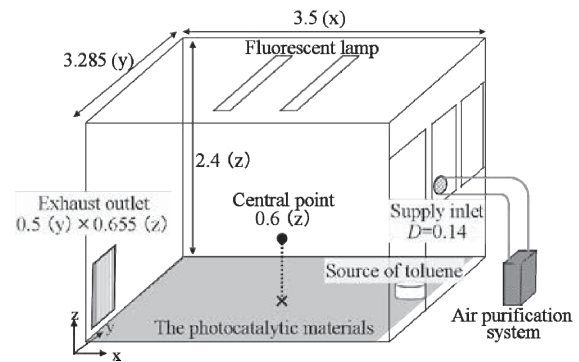


Fig. 5 Schematic diagram for a large test chamber. (unit: m)

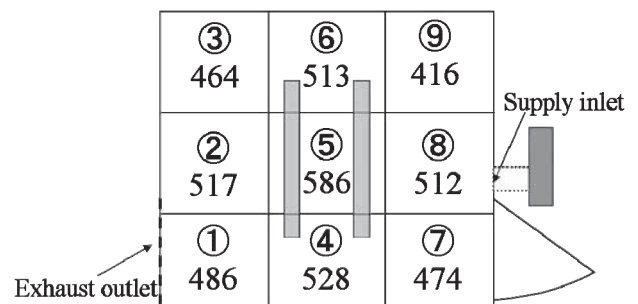


Fig. 6 Illuminance distribution at the nine representative points on the floor. (unit: lux)

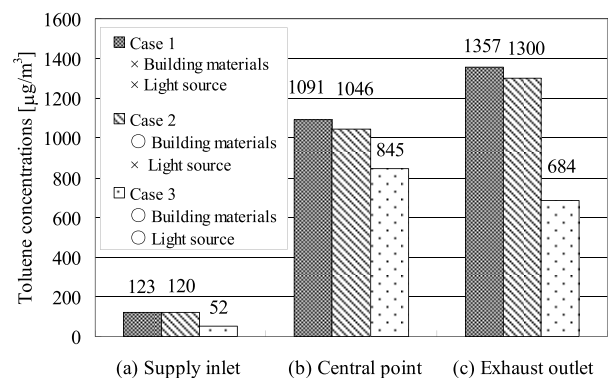


Fig. 7 The results of toluene concentration measurement. (unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

0.5 倍の値である。試験室中央部(測定点(b))と排気口付近(測定点(c))の濃度はそれぞれ $1,091\mu\text{g}/\text{m}^3$ と $1,357\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、本試験条件ではチャンバー内が完全混合しておらず、トルエン濃度の不均一分布が形成されていたことが確認できる。

Case 1(建材無・光源無)と Case 2(建材有・光源無)を比較すると、全測定点において大きな差異は見られずほぼ同様な値を示していることから、光触媒建材表面におけるトルエンの物理吸着量は小さく、チャンバー内のトルエン濃度分布等に大きく影響を与えるものではないことが示された。

Case 3(建材有・光源有)を他の 2 条件と比べると、室内濃度分布に異なる傾向が確認できる。Case 1 と Case

2では試験室中央部(測定点(b))の濃度が排気口付近(測定点(c))の濃度より低い値を示したのに対し、Case 3では試験室中央部の濃度が $845\mu\text{g}/\text{m}^3$ と、排気口付近に比べて高い値を示した。

全試験条件に対して濃度結果を各測定点同士で比べると、Case 3の試験室中央部(測定点(b))と排気口付近(測定点(c))のトルエン濃度が、他の2条件に比べ低い値が得られた。特に排気口付近の濃度は $684\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、他の2条件での値の約0.5倍の値を示しており、光触媒建材の光触媒活性によってトルエンが分解され、室内濃度低減に効果のあることが示された。

4. 数値解析の概要

4.1 解析空間モデルの概要

トルエン濃度低減試験を対象として、計算流体力学 CFD にて試験室内流れ場および濃度分布の確認を行った。解析に用いた対象空間の幾何形状を Fig. 8 に示す。大型チャンバーのサイズ・幾何形状は実形状を再現し、壁面に給気口と排気口を設け、室内にはトルエン発生装置を配置した。本節での数値解析の目的は、給気口から流入する清浄空気によって作出される試験室内流れ場と室内で発生するトルエンの濃度分布、光触媒建材による濃度低減効果の関係性を把握することである。

4.2 解析条件

解析空間を試験室内のみとし、定常・等温状態と仮定した。乱流モデルとして低レイノルズ数 $k-\varepsilon$ モデル (Abe - Kondoh - Nagano model) を用いて解析を行った。解析条件を Table 3 にまとめて示す。解析空間は構造格子にて分割し、約 25m^3 の容積に対して総メッシュ数は 2,334,390 に設定した。Fig. 8 に示した通り、結果の表示は給気口及びトルエンの発生面が含まれる $z-x$ 平面 ($y=1.374$: Section 1), サンプルング箇所の濃度比較が可能な $z=0.6$ の $x-y$ 平面 (Section 2) の 2 断面とした。

4.3 数値解析結果

実験条件を再現した流れ場解析結果のスカラ風速分布を Fig. 9 に示す。吹出風速が 0.38m/s と低く、試験室全体に形成される流れ場も 0.05m/s 以下の微風状態となった。特に床面に設置されたトルエンの発生箇所付近では滞留域となっている。

実験と同じく給気口下の床面位置よりトルエンを一定フラックスで定常発生させ濃度拡散場解析を実施し、排出口位置でのトルエン濃度で無次元化した濃度分布の解析結果を Fig. 10 に示す。このため、試験室の供給口で無次元濃度 0, 排出口 1.0 となる。Case 1 では、試験室内の内壁面表面での吸着・分解を無視した条件で解析を実施し、Case 3 では、天井面と壁面では吸着・分解を無視した上で床面に設置した光触媒建材表面でのみ完全吸着・分解 (Perfect Sink) を仮定した。

Case 1 の Section 1 (Fig. 10(1)) において、試験室上部

Table 3 Analysis condition

Turbulent model	The Low-Reynolds-Number $k-\varepsilon$ Model (Abe - Kondoh - Nagano)
Mesh number	Structured grid(Hexa): 2,334,390
algorithm	SIMPLE
Discretization scheme	Second order upwind for advection term
Inflow boundary conditions	$U_{in}=0.38[\text{m/s}]$, $Q_{in}=21\text{m}^3/\text{h}$ $k_{in}=3/2 \times (U_{in} \times 0.1)^2$, $\varepsilon_{in}=C_{\mu}^{3/4} \times k_{in}^{3/2}/l_{in}$, $C_{\mu}=0.09$, $l_{in}=1/7 \times L_{in}$
Outflow boundary conditions	$U_{out} = \text{free slip}$, $k_{out} = \text{free slip}$, $\varepsilon_{out} = \text{free slip}$

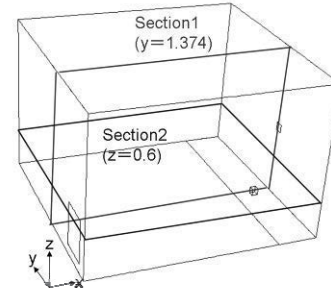
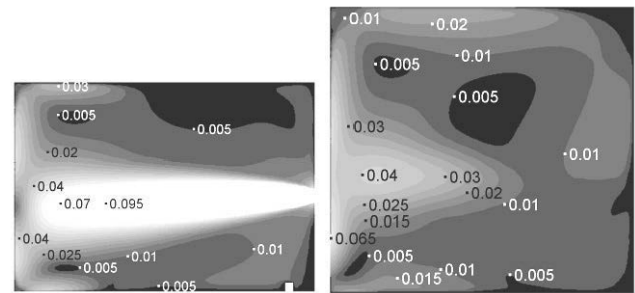
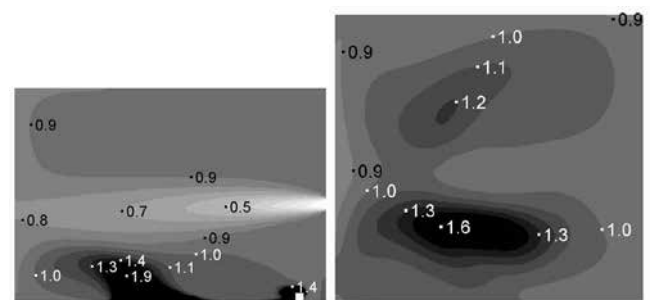


Fig. 8 Section view of analysis results.

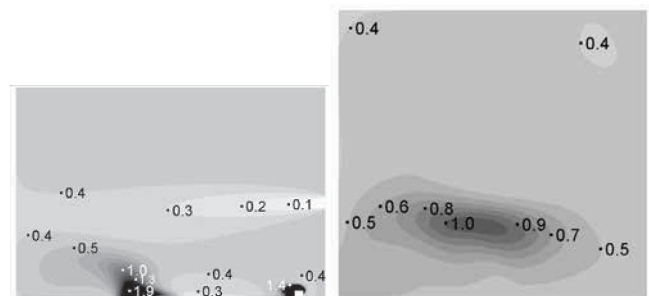


(1)Section 1 (2)Section 2

Fig. 9 Velocity magnitude. (unit: m/s)



(1)Case 1 Section 1 (2)Case 1 Section 2



(3)Case 3 Section 1 (4)Case 3 Section 2

Fig. 10 Dimensionless concentration.

(給気口より上部)では、広い領域で完全混合濃度に近い約 0.9 の値が見られるものの、試験室下部(給気口より下部)では、床面近傍で比較的高い濃度となった。発生したトルエンは床面に沿って移動すること、床面近傍に停滞域が形成される様子が確認された。

Case 3 では、Case 1 に比べて試験室全体の濃度が大きく低下しており、発生箇所から床面に沿って拡散するトルエンは、床面へ設置された光触媒建材の表面で大きく濃度低減し、試験室上部での無次元濃度が約 0.4 となっている。Case 1 の結果と比較して 50% 以上の濃度低減が確認された。

5. 濃度減衰試験と数値解析結果の比較

トルエン濃度減衰試験の測定結果と数値解析から得られた計算結果を、それぞれ Case 1 の排出口付近の濃度で無次元化した上で Fig. 11 に整理して示す。

トルエン濃度減衰試験の実測値と数値解析結果を比較した場合、給気口付近では実測値で相対的に高い値となっている。これは測定箇所の選定及びサンプリングによる誤差の影響が懸念される。今回の数値解析では、Case 3 において光触媒建材の効果を完全吸着・分解面(Perfect Sink)と仮定して計算を行ったものの、排気口付近及び試験室全体の低減効果については実験結果と良く一致する結果となった。試験室中央部においては差違が見られ、これは測定点の近くに滞留域が形成されているため、濃度が不安定な領域であり、数値解析精度を比較する箇所として問題があるとも考えられる。数値解析と実験結果の整合性を向上させるためには、滞留域の場の特定ならびにその数理化モデルの考案が課題である。

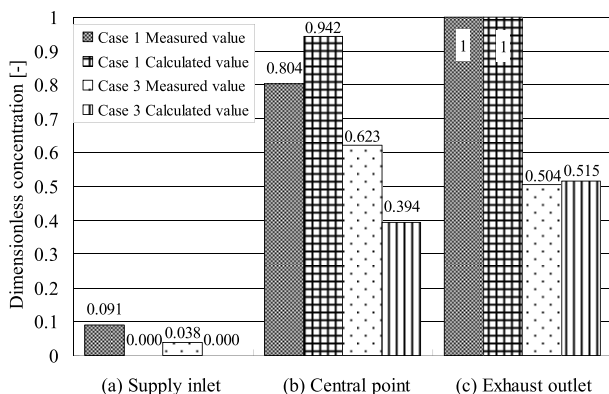


Fig. 11 The comparison between measured values and calculated values of the toluene concentration.

6. 結語

本報では、各スケールの VOC(トルエン)濃度低減試験を行い、小型チャンバー、大型チャンバーそれぞれにおいて光触媒反応における高い分解性能を示した。小型チャンバーではトルエン濃度低減率は 91~99% と高い低減率が得られ、トルエン供給濃度と酸化反応

量の関係に強い線形性が認められた。大型チャンバー内の濃度低減試験では、光触媒建材を設置することにより建材自身の物理吸着ではなく可視光による光触媒活性によって空気中のトルエンを分解すること、本実験条件では室内トルエン濃度を半減させる性能を有することが確認できた。数値解析においても光触媒建材を完全吸着面(Perfect Sink)と仮定することにより実測値とよく一致する結果が得られた。

今後は、実験でのサンプリング箇所を滞留域とは離れた点を選定し直すなどの検討が必要である。サンプリング精度の向上と光触媒建材の境界条件の見直しを行うことで、数値解析の精度を更に向上させていく予定である。

謝辞

本研究は大学と共同で進めており、九州大学 伊藤一秀准教授、東洋大学 Lim Eunsu 准教授の協力に感謝いたします。

本研究の一部は経済産業省イノベーション拠点立地支援事業先端技術実証・評価設備整備費等補助金の助成を、一部は科学研究費補助金(課題番号 24560717)の助成を活用しています。

参考文献

- 1) ISO 16000-9:2006: Indoor air -- Part 9: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing -- Emission test chamber method
- 2) ISO 16000-24:2009: Indoor air -- Part 24: Performance test for evaluating the reduction of volatile organic compound (except formaldehyde) concentrations by sorptive building material
- 3) JIS A1911 建築材料などからのホルムアルデヒド放散測定方法-大型チャンバー法, 2014
- 4) 室内環境学会: 室内環境学会標準法 20110001 号 家庭用空気清浄機によるカビ孢子除去性能の評価試験法, 2012
- 5) Air Quality Guidelines for Europe - Second Edition, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Da, 2000

技 術 論 文

溶射法で作製した $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ 素子の熱処理時間が 発電性能に及ぼす影響の調査

Investigation of the Power Generation Performance Effects by the Heat Treatment Time of $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ Element Manufactured by Thermal Spraying



技術開発センター
基盤技術開発室
係長 増住 大地
Daichi Masuzumi

技術開発センター
基盤技術開発室
係長 野村 大志郎
Daishiro Nomura

技術開発センター
センター長付
係長 志賀 真
Makoto Shiga

技術開発センター
センター長
博士(工学) 永吉 英昭
Hideaki Nagayoshi

要 旨

以前の技報¹⁾(技報 No. 19)において、溶射法を用いて作製した $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ 熱電素子は、素子形成後に再加熱処理を行うことで p 型素子として利用可能であることを報告した。本報では、溶射形成した $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ 素子の更なる発電性能向上に向けて、素子形成後の再加熱処理時間が発電性能に及ぼす影響について調査した。その結果、再加熱処理時間の変化により発電性能が大きく増減することと、その原因が加熱処理における素子の組成・構造の変化によるものであることを明らかにした。また、結果として、5 時間の加熱処理により最も高い発電性能が得られることを見出した。さらに、5 時間の加熱処理を繰り返すことで、高い発電性能とヒートサイクルに対する性能低下の無い $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ が形成できた。

溶射法により形成された $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ 素子は、高温環境下での長寿命な発電システムとして有望であると考えられる。

Synopsis:

In a previous report¹⁾(Technical Report No.19), we reported that it was available as a p-type element as $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ thermoelectric element which was prepared using thermal spraying carried out re-heating processing after the element formation. In this report, we investigated the influence that the re-heating processing time after the element formation gave to power generation performance for the further power generation performance improvement of the $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ element formed by thermal spraying. As a result, we clarified that power generation performance greatly increase or decrease by a change of the re-heating processing time and the cause depended on a change of composition and structure of the element in the heat treatment. In addition, it was found that the highest power generation performance was provided by 5-hour heat treatment. It was also shown that $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ without the degradation for high power generation performance and heat cycle was formed by repeating 5-hour heat treatment.

We consider that the $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ element formed by thermal spraying is promising as a long life power generation system under high temperature environment.

1. 緒言

わが国では、国民生活と産業活動に必要なエネルギーについて、化石燃料に頼らない安定的な確保を

目指しており、長期的、総合的かつ計画的な視点に立ったエネルギー政策の遂行に向けて、エネルギー基本計画が立案された²⁾。その結果、太陽光や地熱

発電などの再生可能エネルギーの導入拡大や火力発電の効率化など、新しいエネルギー社会を目指した施策が行なわれている²⁾。

熱電変換材料とは、熱と電気とを直接変換する材料である。発電の際に余計な排出物を出さないゼロエミッション技術のため、今まで棄てられていた廃熱を利用できるエネルギー源として、次世代の再生可能エネルギーや火力発電の効率向上方法としての研究が進んでいる。

熱電変換材料のひとつであるコバルト酸カルシウム ($\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$) は、酸化物系の材料として優れた発電性能を持つ材料として知られている。また、酸化物であるため、耐熱性、耐酸化性に優れ、産業炉のような 600°C を超える高温かつ大気雰囲気下で利用可能な材料として注目されている^{3,4)}。

以前の技報において、溶射により作製されたコバルト酸カルシウム熱電素子について、溶射後に加熱処理を行なうことで溶射熱により分解されていた $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ を再組成できることを報じた¹⁾。この溶射後の加熱処理について、処理時間条件が発電性能に及ぼす影響は明らかにされていない。素子の量産・実用化のためには、短時間で効果の高い処理が求められる。そこで、 $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ 素子の溶射形成後の加熱処理について、焼成時間による発電性能への影響を調査した。

2. 実験方法および評価方法

2.1 原料粉末の作製

熱電変換材料である $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ の出発原料として、 CaCO_3 と Co_3O_4 を用いた。これらの原料を混合し、 930°C で 10 時間の焼成を行い、固相反応により合成した。焼成した粉末をスプレードライヤー装置を用いて造粒作業を行うことで、粒径を整えると共に、材料のハンドリング性能を上げた。造粒された粉体のうち、穴径 $106\mu\text{m}$ のふるいを通った物のみを溶射材料として使用した。

2.2 溶射による素子作製

メタノールを溶媒として、2.1 で作製した材料を用いてスラリーを作製し、そのスラリーを $50\text{mm} \times 60\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ サイズのアルミナ基板 (株式会社 フォノン明和製) 上に $15\text{mm} \times 50\text{mm}$ の範囲に溶射して熱電変換素子を作製した。焼成処理時間以外の条件を整えるため、溶射条件は統一した。作製した素子を、電気炉を用いて 930°C の大気雰囲気下で焼成処理を行なった。昇温および降温速度は $200^\circ\text{C}/\text{hr}$ とした。焼成処理開始から 4.65 時間後、炉内温度 930°C での保持時間 a を処理時間条件と設定した (Fig.1)。

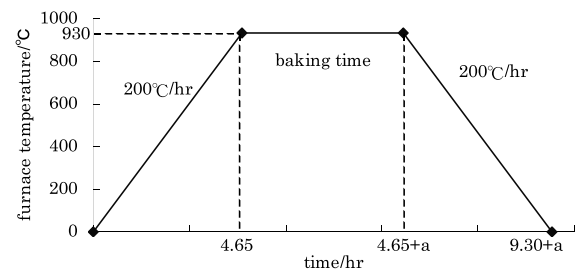


Fig.1 Sintering process conditions
(a is retention time at 930°C)

2.3 溶射素子の評価

2.2 で焼成処理を行なって得られた素子を、電熱ヒーターを用いて片方の端面を加熱して実際に温度差を付け、熱起電力と電気伝導度を測定し、発電性能の評価を行なった。発電性能評価試験の概略図を Fig.2 に示す。熱起電力と電気伝導度が大きいほど、発電性能は高いと言える。実際の使用を想定し、雰囲気は大気雰囲気、加熱温度は 800°C 、低温側は空冷により温度差をつけた。比較のため、溶射直後の加熱処理を行っていない素子についても測定を行なった。加熱時間を変えた各条件につき 3 回の測定を行い、その平均を発電性能とした。

各加熱時間を変えた条件の素子について、XRD (X-ray diffraction : X 線回折) を用いて組成の同定を、SEM (Scanning Electron Microscope : 走査型電子顕微鏡) を用いて表面形状の観察を行なった。

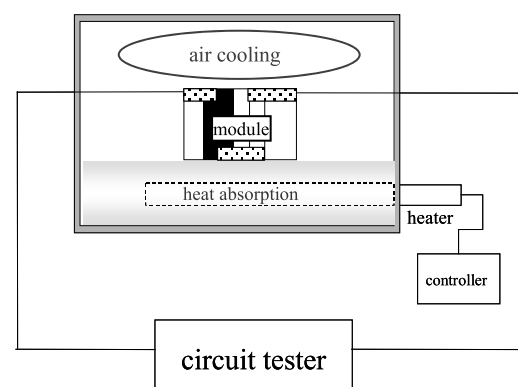


Fig.2 Schematic diagram of the power generation performance evaluation test

3. 焼成時間が発電性能に及ぼす影響

3.1 発電性能

溶射直後から 60 時間までの各処理条件における素子の熱起電力と電気伝導度を Fig.3 に示す。焼成処理を行なうことで、熱起電力と電気伝導度は上昇した。5 時間焼成した素子は 2 時間焼成したもの

比べ、電気伝導度は低下したが、熱起電力は向上した。10時間焼成した素子は5時間焼成したものと比べ、電気伝導度に変化は見られないが、熱起電力の低下が見られた。40時間焼成した素子は10時間焼成したものと比べ、電気伝導度の向上が見られた。60時間焼成した素子は40時間焼成したものと比べて熱起電力と電気伝導度の低下が見られた。

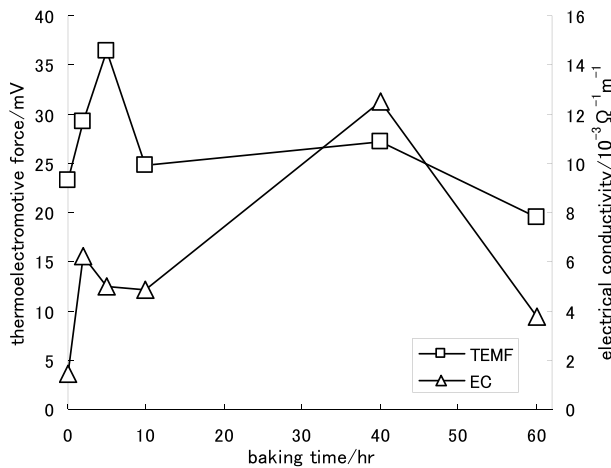


Fig.3 Comparison of thermoelectromotive force (TEMF) and electrical conductivity (EC) in the thermal spraying devices with different baking times

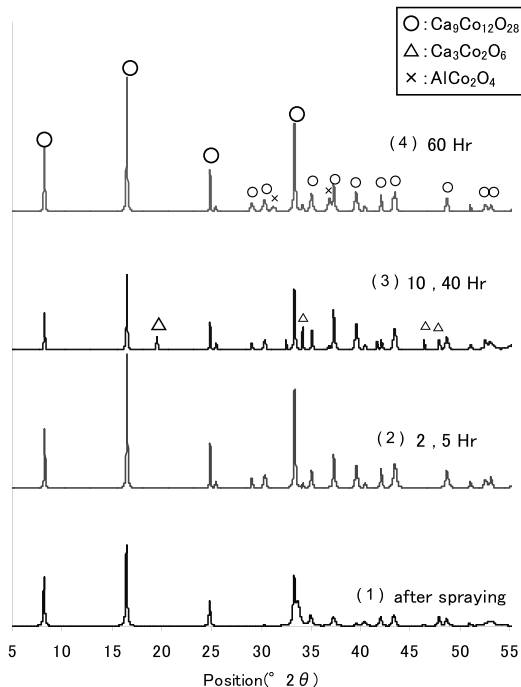


Fig.4 XRD patterns of thermal spraying devices with different baking time

3.2 組成分析

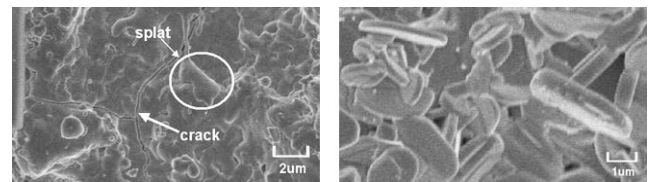
(1)溶射直後、(2)2, 5 時間、(3)10, 40 時間、(4)60 時間の各処理条件について、XRD による組成分析

結果を Fig.4 に示す。

10,40 時間加熱した素子からは、 $Ca_3Co_2O_6$ を示すピークが検出された。一方、60 時間加熱した素子からは、 $Ca_3Co_2O_6$ のピークが検出されず、 $AlCo_2O_4$ の存在を示すピークが検出された。

3.3 表面構造

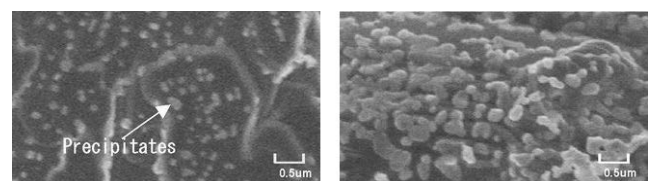
SEM による表面構造の観察画像を Fig.5~Fig.7 に示す。溶射直後の加熱前の素子表面 Fig.5(a)では、潰れた粒子が広がったスプラット構造とセラミックの急冷による微小なクラックが観察された。加熱処理を行なった素子の表面 Fig.5(b)では、板状の結晶粒が生成され、微小なクラックは観察されなかった。



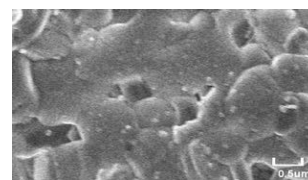
(a) before baking (b) 2hr baking

Fig.5 SEM images of the surface structure of the element before baking and 2hour baking

また、焼成処理を行なった素子の表面に微小な物質が析出しているのが見られた(Fig6.(a))。この析出物は、処理時間が長くなるにつれて増加し(Fig6(b))、処理時間 10 時間の素子表面(Fig.6(c))では、析出物が互いに融合し、表面を被覆する様子が観察された。



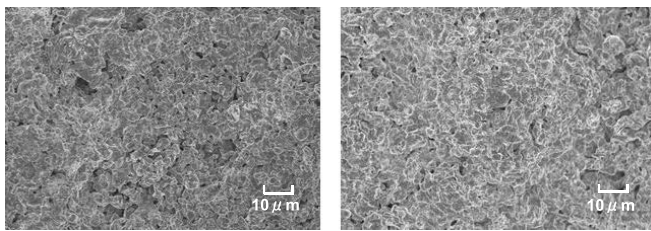
(a) 2hr baking (b) 5hr baking



(c) 10hr baking

Fig.6 SEM images of appearance of the surface of the precipitates

処理時間 10 時間の素子表面(Fig.7(a))に比べ、処理時間 40 時間の素子表面(Fig.7(b))では粒同士の間隙が小さくなっているのが観察された。画像解析による気孔率は、処理時間 10 時間の素子は 5.05%、処理時間 40 時間の素子は 2.48%であった。



(a) 10hr baking (b) 40hr baking

Fig.7 Comparison of SEM images of the surface of thermal sprayed samples

3.4 考察

3.1~3.3の結果を基に、溶射素子の加熱による影響について考察する。

溶射直後の素子は、溶射フレームによる加熱からの急冷による微小なクラックが入った素子が形成される。溶射直後の素子の電気伝導度が小さいのは、素子に含まれる微小なクラックの影響のためである。溶射皮膜の加熱を行なうと、表面に $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ の微小粒が析出される。また、加熱により微小なクラックも解消される。素子の加熱による微小クラックの解消が、電気伝導度の向上に繋がっている。

加熱により析出した $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ は、10時間の加熱で粒表面を被覆する。XRDの測定において $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ を示すピークが検出されたのはこのためである。 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ は結晶の方向により熱起電力が大きく変化するという異方性を持つ⁵⁾。そのため、結晶の方向を揃える事が困難な溶射皮膜においては、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ の生成は熱起電力の低下に繋がる。

10時間以上の加熱を行うと、粒の成長または粒の凝集により、粒子間の間隙が埋まり焼結密度が増加する。熱電素子において焼結密度の増加は、素子の電気伝導度の向上に繋がっている⁶⁾。

60時間加熱した素子のXRDパターン上で $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ のピークが消滅し、 AlCo_2O_4 のピークが発生していることから、60時間の加熱でアルミナ基板と $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ が反応した結果 AlCo_2O_4 が生成され、その結果熱起電力と電気伝導度が低下したと考えられる。

溶射後の加熱処理において、加熱処理の時間と発電性能には相関性は見られなかった。素子の量産および実用化を視野に入れた場合、溶射後の5時間の加熱処理が、短時間で高性能な素子を作製する最適な処理条件だと考えられる。

4. 加熱処理回数が素子の性能に及ぼす影響

3.1~3.4の結果考察をふまえ、5時間の加熱処理を繰り返した際の素子の発電量の変化について調査した。加熱処理の繰り返し回数に対する熱起電力・電気伝導度について Fig.8 に示す。

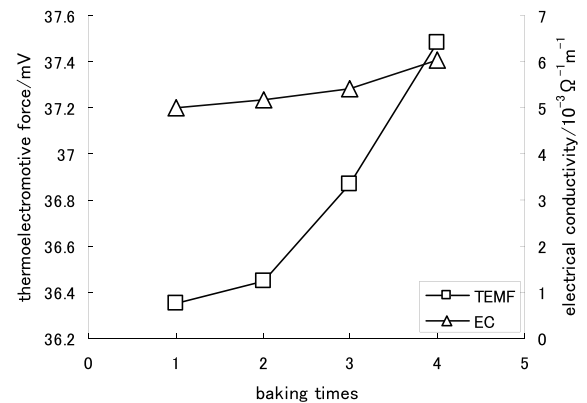


Fig.8 Comparison of the baking times and the thermoelectromotive force (TEMF) and electrical conductivity (EC)

5時間の加熱処理を繰り返した場合、処理回数に応じて熱起電力・電気伝導度の向上が見られ、長時間加熱した際に見られた発電性能の低下は見られなかった。

加熱処理を繰り返した素子と繰り返さなかった素子について、XRDによる組成の分析結果の比較を Fig.9 に示す。

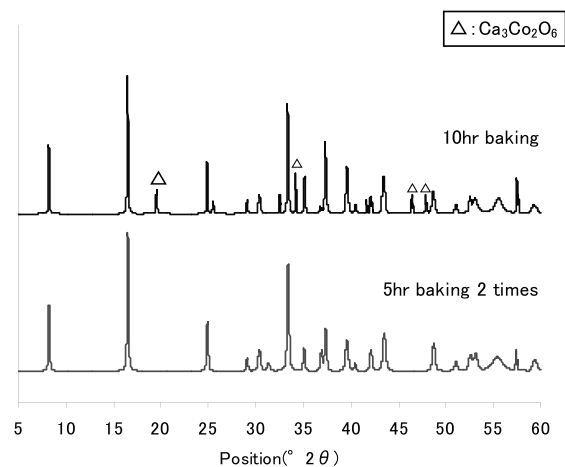


Fig.9 Comparison of XRD pattern amount of 10 hours baking elements and elements which performed 2-times of 5-hour baking

5時間の加熱を2回繰り返し、合計10時間分の加熱を行った場合のXRDパターンは、10時間の加熱を1度に行ったときと異なり、 $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ のピークのみが検出され、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ のピークは検出されなかった。

5時間の加熱処理を繰り返すことにより、素子の性能低下の原因となっている $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ の生成を抑え、発電性能を向上させることができた。加熱と冷却を繰り返しても発電性能の劣化が見られない

ことから、この素子は、加熱と冷却の繰り返しによるヒートサイクルに対する耐久性が期待できる。

5. まとめ

酸化物系熱電変換素子であるコバルト酸カルシウムについて、溶射を用いた素子形成の後に加熱処理を行い、処理時間と性能との関係性を調査した。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) コバルト酸カルシウムを溶射した後、加熱を行うことで表面のクラックが解消され性能が向上する。
- 2) 加熱を続けると、析出された $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ の粒子が増加し、発電性能が低下する。
- 3) 10 時間以上の加熱により、素子の焼結密度が増加し、素子の導電性が向上する。
- 4) 長時間の加熱により、アルミナ基板と Co との反応物が生成され、発電性能が低下する。
- 5) 溶射による素子形成の後、最適な加熱処理時間は 5 時間である。
- 6) 5 時間の加熱処理を繰り返すことで、性能低下の原因となる $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ の生成を抑え、素子の発電性能を向上させることができる。

参考文献

- 1) 増住、野村、坂口、藤田、永吉：フジコー技報 No.19(2011)66
- 2) 「平成 25 年度エネルギーに関する年次報告」(エネルギー白書 2014) HTML 版：経済産業省資源エネルギー庁 (<http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2014html/>)
- 3) S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, H. Yamada et al.: *Ceramics International*, 27(2001)321-324.
- 4) 長濱大介, 増田佳丈, 米澤徹, 河本邦仁：第 40 回セラミックス基礎化学討論会 講演要旨集, (2002)178-179.
- 5) M. Mikami et al.: *J. Appl. Phys.*, 94 (2003) 6579-6582.
- 6) K. Iwasaki et al.: *J. Alloys Comp.*, 377 (2004) 272-276.

新 製 品

新 技 術

インジェクションランス製造

1. はじめに

インジェクションランスとは、溶銑予備処理においてトピードカーに収容されている熔融金属中（溶銑）に石灰、酸化鉄、等の処理剤の粉体及び酸素・プロパンガス、等の気体を吹き込む為の製品です。

弊社の倉敷事業所（J F Eスチール株式会社西日本製鉄所倉敷地区構内）にて、平成21年より品川リフクトリーズ株式会社（旧J F E炉材株式会社）より製造委託を請け製造を行っております。

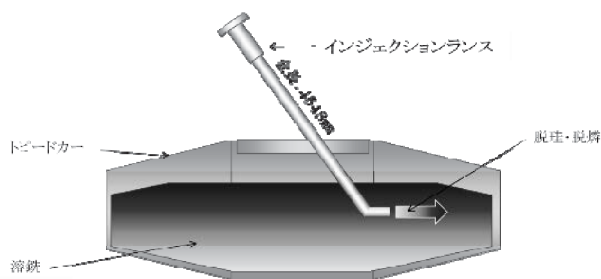


図1 インジェクションランス

2. 製造委託（キャストブル施工事業への展開）

インジェクションランスの製造は、平成21年当時J F E炉材株式会社（現品川リフクトリーズ株式会社）より依頼を請け、処理剤及びガスを供給する為の金物（シェル）の製造からスタートいたしました。

今現在では品川リフクトリーズ株式会社の技術指導（耐火物施工）の下、シェル製作—耐火物施工—乾燥—出荷までの全工程を全て弊社で行っております。製造されたインジェクションランスは、J F Eスチール株式会社西日本製鉄所倉敷地区構内の溶銑予備処理設備（P T C）で使用されています。

3. ハードフェーシングのフジコーとして

インジェクションランスの性質上、処理剤がシェルの曲がり部（S S）に当り、その部分が磨耗し穴が開き寿命が延びない不具合が発生しておりました。弊社ではハードフェーシングの世界で長年培ってきた、技術・ノウハウを活かしシェルの内管の内側に弊社が開発した材質（H C R 3）による硬化肉盛溶接方法（特許※3社共同出願中—

PCT/JP2012/078496）をご提案し採用していただいた結果、寿命を延長することに成功しております。また近年では、インジェクションランスと設備との接続方法（特許※3社共同出願中）をご提案させていただくなど、弊社ではお客様が安全に安心してご使用していただけるよう、品質だけではなく技術的なサポートもご提供させて頂いております。

※3社—J F Eスチール株式会社、品川リフクトリーズ株式会社、株式会社フジコー

問い合わせ先

鉄鋼事業本部 倉敷事業所
担当：副所長 平田 純
TEL 086-448-3035
FAX 086-448-3037

高性能光触媒製品 「MaSSC」 第 5 報

1. MaSSC の新商品紹介

1-1. kila clean(キラクリーン)の概要

この度、太陽光で脱臭性能が回復し半永久的に使用可能な靴用消臭グッズ kila clean(キラクリーン)を開発し、平成 26 年 2 月より販売開始しました。靴の中の気になる臭いというのは、足裏からの発汗量と靴の中に存在する雑菌により発生すると言われており、この kila clean は発生した臭いを脱臭するだけでなく、原因となる雑菌を吸着・殺菌します。以下、kila clean の特徴と従来品との比較を記載します。

- ①活性炭では吸着しづらい低分子量物質の処理が可能です。
- ②吸着機能だけの活性炭に比べ、光触媒をコーティングしているため、分解機能を有します。
- ③活性炭脱臭と異なり、太陽光を照射するだけで性能が復元し、繰り返し使用することが可能です。
- ④再利用が可能なため、活性炭のような消耗廃棄物となりにくいため、資源節約に通じ、地球環境的にも優しい商品です。

kila clean の使用方法は、靴の中で使用 1 ヶ月後、ケースの中の網袋だけを外に出して、直射日光に 8 時間以上当てて頂ければ、初期の性能を発揮します。(但し、吸着の量・光の強度などにより異なります。)

表 1. kila clean の仕様一覧表

サイズ(mm)	60(W)×100(H)
重量(g)	約 15×2
種類	脱臭剤
成分	天然ゼオライト・光触媒
使用用途	靴の中、靴箱など
カラー	ブラウン・ホワイト ブラック・チェリー ローズ・グリーン



図 1. kila clean(キラクリーン)の写真

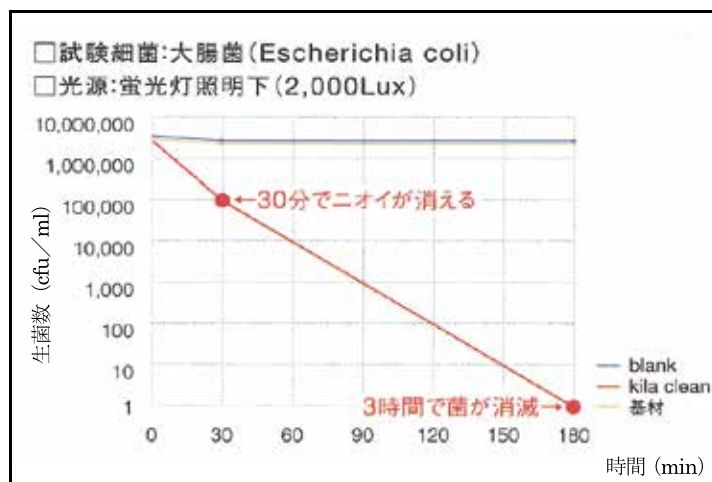


図 2. kila clean の消臭・殺菌力

足裏の 1 日の汗の量：約 200ml
 汗の成分中のアンモニアの量：2.8mg
 kila clean 30g でアンモニアの吸収量：56mg 以上

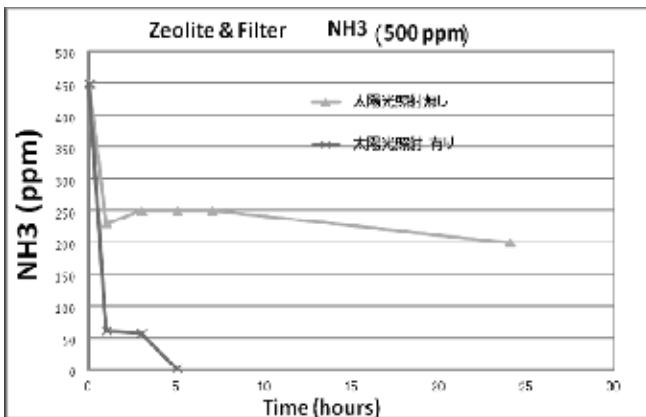


図3. 太陽光有無のアンモニア分解力の違い

1-2. kila clean(キラクリン)の受賞案内

kila clean は平成 26 年度北九州エコプレミアムの『いち押しエコプレミアム』(図4)に選定されました。

北九州エコプレミアムとは、北九州市が環境負荷が低いことを新しい付加価値として捉えた商品や技術、産業活動を「エコプレミアム」と定義し、これを広く普及啓発することにより、環境に配慮した企業活動の促進と環境ビジネスの振興を図ることを目的とした事業活動であり、『いち押しエコプレミアム』とは、平成 18 年度から選定されたエコプレミアムの中から「新規性・独自性」と「市場性」について、特に優れているものを対象とした選定内容です。



図4. 『いち押しエコプレミアム』の賞状

2. 溶射(MaSSC)の特長

従来の光触媒は、光触媒を接着剤(バインダー)と混ぜて、コーティングしていましたが、光触媒が接着剤に埋もれてしまい、触媒反応する量が限られていました(図5)。しかし、当社独自の低温溶射技術によるコーティングは、光触媒の性能を落とすことなく基材の表面を高密度な光触媒で被うことが出来るので、格段に光触媒反応がアップすることに成功しました(図6)。

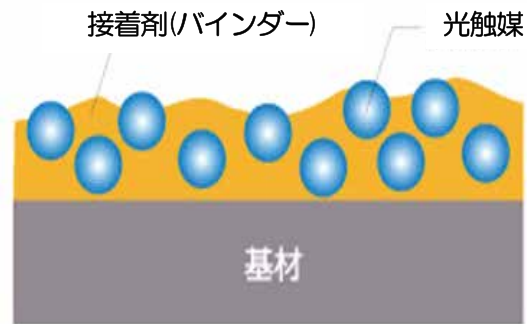


図5. 一般的なコート状態

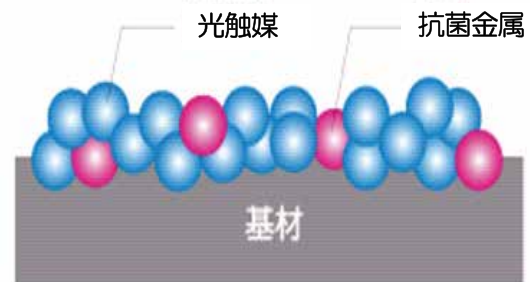


図6. 溶射によるコート状態

3. 最後に

昨年のテレビ放映の影響もあり、少しずつ MaSSC 事業の展開が広がりつつあります。本年より海外展開も含めた活動も開始致しました。

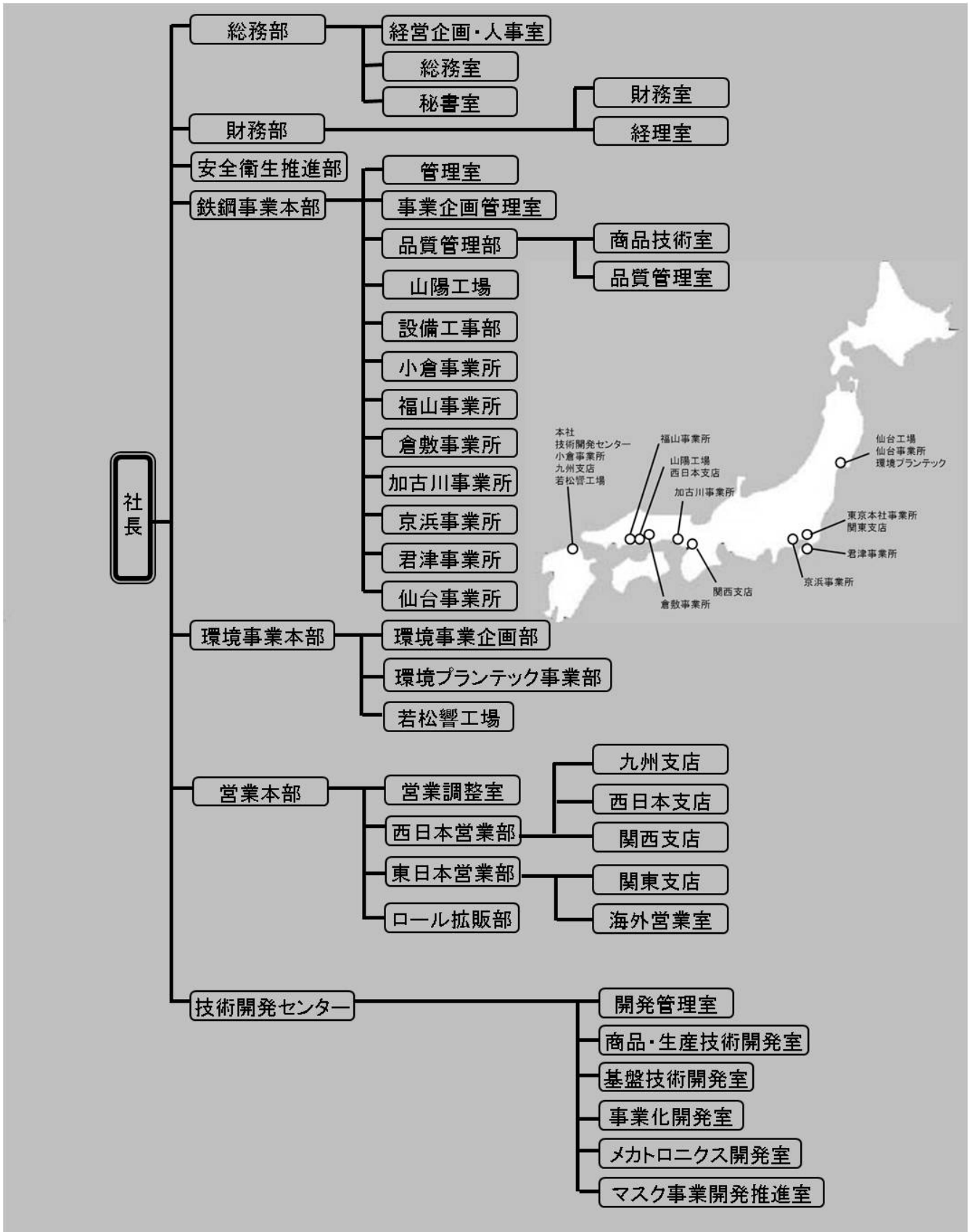
今後も、現状の商品に満足することなく継続の技術革新とお客様の様々なニーズにお応え出来るよう、商品開発に勤しんで参りますので、引続き、MaSSC 商品をご支援・ご愛顧を賜りますようお願い致します。

問い合わせ先

株式会社マスクフジコー
 フリーダイヤル 0120-80-2450
 メールお問い合わせ masscfujico@kfjc.co.jp
 HP アドレス <http://www.massc.jp>

FUJICO 運営組織図

平成26年10月1日現在



FUJICO 事業所・工場所在地

平成 26 年 10 月 1 日現在

□本 社

〒804-0011 福岡県北九州市戸畑区中原西2丁目18-12
☎ 093-871-3724 FAX 093-884-0009/884-0048

□東京本社事務所

〒104-0032 東京都中央区八丁堀2丁目11番7号
MC八丁堀ビル7階
☎ 03-3537-2450 FAX 03-5541-8300

□技術開発センター

〒804-0054 福岡県北九州市戸畑区牧山新町4-31
☎ 093-871-0761 FAX 093-882-0522

■工 場

□仙台工場

〒989-2421 宮城県岩沼市下野郷字新南長沼87-1
☎ 0223-24-2450 FAX 0223-29-2084

□環境プランテック

〒989-2421 宮城県岩沼市下野郷字新南長沼87-1
☎ 0223-24-2450 FAX 0223-29-2084

□山陽工場

〒719-0253 岡山県浅口市鴨方町鳩ヶ丘1-1298
☎ 0865-44-5151 FAX 0865-44-5154

□若松響工場

〒808-0021 福岡県北九州市若松区響町1丁目110-5
☎ 093-701-6245 FAX 093-701-6849

■事業所

□仙台事業所

〒983-0001 宮城県仙台市宮城野区港1丁目6-1
JFE条鋼(株) 仙台製造所内
☎ 022-258-4182 FAX 022-258-4183

□君津事業所

〒299-1141 千葉県君津市君津1番地
新日鐵住金(株)君津製鐵所構内
☎ 0439-52-0497 FAX 0439-52-0498

□京浜事業所

〒210-0868 神奈川県川崎市川崎区扇島1-1
JFEスチルー(株)東日本製鐵所 京浜地区構内
☎ 044-288-5565 FAX 044-288-5563

□加古川事業所

〒675-0137 兵庫県加古川市金沢町1番地
(株)神戸製鋼所加古川製鐵所構内
☎ 0794-35-0393 FAX 0794-35-9641

□倉敷事業所

〒712-8074 岡山県倉敷市水島川崎通1丁目
JFEスチルー(株)西日本製鐵所 倉敷地区構内
☎ 086-448-3035 FAX 086-448-3037

□福山事業所

〒721-0931 広島県福山市鋼管町1番地
JFEスチルー(株)西日本製鐵所
福山地区構内
☎ 084-941-0924 FAX 084-941-0937

□小倉事業所

〒803-0803 福岡県北九州市小倉北区許斐町1番地
新日鐵住金(株)八幡製鐵所
小倉地区構内
☎ 093-561-2081 FAX 093-561-2083

■営業部・支店

□九州支店

〒804-0011 福岡県北九州市戸畑区中原西2丁目18-12
☎ 093-871-3724 FAX 093-884-0009/884-0048

□西日本支店

〒719-0253 岡山県浅口市鴨方町鳩ヶ丘1-1298
山陽工場内
☎ 0865-45-9255 FAX 0865-45-9657

□関西支店

〒530-0001 大阪市北区梅田2丁目5番6号
桜橋八千代ビル4F B号室
☎ 06-6440-1305 FAX 06-6440-1306

□関東支店 (含海外営業室)

〒104-0032 東京都中央区八丁堀2丁目11番7号
MC八丁堀ビル7階
☎ 03-3537-2450 FAX 03-5541-8300

■関連会社

□株式会社 アソートフジ

〒804-0011 福岡県北九州市戸畑区中原西2丁目18-12
☎ 093-873-8770 FAX 093-873-8771

□株式会社 フジケア

〒803-0826 福岡県北九州市小倉北区高峰町3番3号
☎ 093-562-1112 FAX 093-562-1175

□株式会社 マスクフジコー

〒803-0826 福岡県北九州市小倉北区馬借1丁目5-18
ランドスペース馬借2F
☎ 093-513-2450 FAX 093-513-2453

フジコー技報 - tsukuru No.22 平成26年12月12日

発行人 永吉英昭
発行所 株式会社フジコー
技術開発センター
〒804-0054 北九州市戸畑区牧山新町4番31号
☎093-871-0761 FAX093-882-0522



シンボルマークは、富士山の形とフジコーのFをデザイン化したものです。小ブロックが右上がりのHOP、STEP、JUMPと飛躍、拡大していく状態を表現しております。



本社 福岡県北九州市戸畑区中原西2丁目18-12
PHONE 093(871)3724(代) FAX 093(884)0009